

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-298356

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl. G03F 7/26
G03F 7/004
G03F 7/032
G03F 7/038
G03F 7/32
H01L 21/027

(21)Application number : 11-107299

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP
RYODEN SEMICONDUCTOR SYST
ENG CORP

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : TOYOSHIMA TOSHIYUKI
TANAKA MIKIHIRO
ISHIBASHI TAKEO
YASUDA NAOKI

(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING FINE PATTERN FORMING MATERIAL AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a semiconductor device by which the occurrence of residue is prevented, a very fine pattern is formed and pattern shape and size uniformity in a surface are further enhanced.

SOLUTION: A 1st resist pattern capable of generating an acid is formed on a semiconductor substrate, a 2nd resist which causes a crosslinking reaction in the presence of the acid is applied on the 1st resist pattern and a crosslinked film is formed in the 2nd resist by supplying the acid from the 1st resist pattern. The uncrosslinked part of the 2nd resist is dissolved and removed using an aqueous solution to form a 2nd resist pattern, this 2nd resist pattern forming step is repeated plural times and the semiconductor substrate is etched using the resulting 2nd resist pattern as a mask to produce the objective semiconductor device.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The process which forms the 1st resist pattern which may generate an acid on a semi-conductor base material by the 1st resist, The process which forms the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid on said 1st resist pattern, The process which forms the bridge formation film in the part which touches said 1st resist pattern of said 2nd resist by supply of the acid from said 1st resist pattern, The process which carries out dissolution exfoliation of the part of said 2nd resist non-constructing a bridge using the water solution of water or a water-soluble organic solvent, and forms the 2nd resist pattern, The manufacture approach of the semiconductor device characterized by including the process which repeats the process which forms this 2nd resist pattern two or more times, and the process which etches said semi-conductor base material by using this 2nd resist pattern as a mask further.

[Claim 2] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 which is the resist in which the 1st resist generates an acid by exposure in the process which forms said 1st resist pattern, the resist which contains an acid beforehand, or the resist which generates an acid by heat-treatment.

[Claim 3] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 which is generated when the acid generated in said 1st resist pattern exposes said 1st resist pattern and the sensitization agent or acid generator contained in the 1st resist decomposes, and is characterized by being ** which remains near the formed pattern interface after development.

[Claim 4] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by performing supply of the acid generated in said 1st resist pattern by diffusing the acid which is generated in case patterning of said 1st resist is carried out, and exists in the part near the pattern side attachment wall in the 2nd resist.

[Claim 5] The manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 that said 2nd resist is characterized by using the copolymerization object of one kind or two kinds or more of water soluble resin, and two or more kinds of water soluble resin, one kind, or two kinds or more of water-soluble cross linking agents or such mixture as a principal component.

[Claim 6] Said water soluble resin Polyacrylic acid, a polyvinyl acetal, a polyvinyl pyrrolidone, Polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, polyethylene oxide, A styrene maleic anhydride copolymer, a polyvinyl amine, the poly allylamine, Oxazoline radical content water soluble resin, water-soluble melamine resin, a water-soluble urea-resin, One kind or two kinds or more of mixture of an alkyd resin and the sulfonamides, Or the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 5 characterized by using these salts as a principal component and said water-soluble cross linking agent using one kind or these two kinds or more of mixture of a melamine derivative, a urea derivative, benzoguanamine, and the glycoluryl as a principal component.

[Claim 7] The manufacture approach of a semiconductor device according to claim 6 that said water-soluble cross linking agent is characterized by using one kind or two kinds or more of mixture of a melamine, an alkoxy methylene melamine, a urea, alkoxy methyleneurea, N-alkoxy methyleneurea, an ethylene urea, and an ethylene urea carboxylic acid as a principal component.

[Claim 8] The manufacture approach of the semiconductor device according to claim 6 characterized by for said water soluble resin being either of the mixture of a polyvinyl acetal, polyvinyl alcohol or polyvinyl alcohol, and a polyvinyl acetal, and said water-soluble cross linking agent being either of the mixture of a melamine derivative, a urea derivative or a melamine derivative, and a urea derivative.

[Claim 9] The manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 that the solution for carrying out dissolution removal of the solvent used for said 2nd resist or the part of the 2nd resist non-constructed a bridge is characterized by being pure water, the water solution which mixed the water-soluble organic solvent, or the water solution which mixed the surfactant to these.

[Claim 10] The semiconductor device manufactured by the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In a semi-conductor process, in case this invention forms a resist pattern, it relates to the formation approach of the ingredient for detailed separation resist patterns which reduces the separation size or hole opening size of a pattern, and the detailed separation pattern using it, the manufacture approach of the semiconductor device using this detailed separation resist pattern further, and the semiconductor device manufactured by this manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Wiring and separation width of face which are required of a manufacture process are made detailed very much with high integration of a semiconductor device. Generally, formation of a detailed pattern forms a resist pattern with a photolithography technique, and is performed by the approach of etching the various thin films of a substrate by using the formed resist pattern as a mask.

[0003] Therefore, in formation of a detailed pattern, a photolithography technique becomes very important. The photolithography technique consists of resist spreading, mask alignment, exposure, and development, and the limitation has produced it from constraint of exposure wavelength in detailed-ization to detailed-izing.

[0004] Therefore, technique, such as JP,6-250379,A and JP,7-134422,A, is proposed as the formation approach of the detailed resist pattern exceeding the limitation of the photolithography technique by the conventional exposure. Such technique uses the counter diffusion of the resinous principle of the 1st resist and the 2nd resist. However, by these approaches, the meltable photoresist ingredient is used for the organic solvent in which is made to dissolve the 1st resist and it deals as the 2nd resist, and there is a problem of making the 1st resist pattern transform.

[0005] Moreover, the approach of exfoliating the 2nd resist exposes the 2nd resist, generates an acid, and is carrying out dissolution removal of the 2nd resist using the developers (for example, alkaline developers, such as a tetramethylammonium hydrate (it abbreviates to "TMAH" hereafter) water solution, or a xylene etc.) in which are made to dissolve the 2nd resist and it deals. However, in order to expose also to the 1st resist which is a substrate at the time of exposure of the 2nd resist, it may solubilize. The 1st solubilized resist has high possibility that the 1st resist will be dissolved at the time of dissolution removal of the 2nd resist, a margin is small also as a process, and a process becomes complicated by the approach of removing the 2nd resist further.

[0006] Moreover, the technique using the crosslinking reaction by the acid which exists in the 1st resist is also proposed. However, since the reactivity of the ingredient used as the 2nd resist is low, there is a problem that the process which newly generates an acid is required in the 1st resist, the possibility of the 1st resist dissolving in the developer of the 2nd resist is high as mentioned above

in that case, and a pattern configuration cannot be maintained.

[0007] Moreover, when the polyvinyl alcohol of a publication is used for JP,6-250379,A as the 2nd resist, possibility dissolve the 1st resist which is a substrate is low, but in order to develop negatives only with that the effectiveness is small, that the pattern configuration after processing is bad, and water, sufficient washing is not performed, but development residue, such as silverfish, tends to remain on a pattern, and the problem which generates a pattern defect etc. remains at the time of etching which is degree process.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, formation of the detailed resist pattern which exceeds the limitation of the wavelength with the photolithography technique by the conventional exposure was difficult. Moreover, although the technique of making pattern formation exceeding a wavelength limitation possible is also proposed, some problems remain and it is difficult to apply to actual semi-conductor manufacture.

[0009] In detailed-izing of a separation pattern and a hole pattern, this invention makes pattern formation exceeding a wavelength limitation possible, and it offers the detailed separation resist pattern formation technique using this while it offers the ingredient which realizes detailed separation resist pattern formation with still less generating of residue.

[0010] In JP,10-73927,A, the resist pattern of a good configuration was obtained by the rinse which removes the solvent used for the 2nd resist, or the part of the 2nd resist non-constructed a bridge by washing on a multistage story using the water solution which mixed water-soluble organic solvents, such as alcohol, in water or water, and we have already proposed simple technique without generating of residue. Furthermore, this approach by having found out a reactant high new ingredient very much into the 2nd resist ingredient, without dissolving the 1st resist which is a substrate, in order to use a water-soluble ingredient It becomes available about the minute amount acid which is generated in case patterning of the 1st resist is carried out, and remains in the pattern interface after development, and has the effectiveness of not needing down stream processing which produces still newer acid generating to the 1st resist.

[0011] However, since this proposal technique was the technique of forming a detailed pattern by one bridge formation film formation processing, when the pattern of very detailed size was formed, technique, such as an increment in cross linking agent concentration or a rise of heat-treatment temperature, needed to be used for it. There were problems -- the fall of dimensional accuracy or rinse residue becomes easy to remain in these cases.

[0012] Then, in order to solve these problems, while abolishing generating of residue and realizing formation of a very detailed pattern by dividing the formation process of the bridge formation film into multiple times, and processing it, the very effective technique of having raised the size homogeneity within a pattern configuration and a field further is offered.

[0013] Furthermore, the manufacture approach of the semiconductor device using these detailed separation resist pattern formation techniques tends to be offered, and it is going to offer the semiconductor device manufactured by this manufacture approach.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The process in which invention in connection with claim 1 forms the 1st resist pattern which may generate an acid on a semi-conductor base material by the 1st resist, The process which forms the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid on said 1st resist pattern, The process which forms the bridge formation film in the part which touches said 1st resist pattern of said 2nd resist by supply of the acid from said 1st resist pattern, The process which carries out dissolution exfoliation of the part of said 2nd resist non-constructing a bridge using the water solution of water or a water-soluble organic solvent, and forms the 2nd resist pattern, It is the manufacture approach of the semiconductor device

characterized by including the process which repeats the process which forms this 2nd resist pattern two or more times, and the process which etches said semi-conductor base material by using this 2nd resist pattern as a mask further.

[0015] Invention in connection with claim 2 is the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 that the 1st resist is the resist which generates an acid by exposure, the resist which contains an acid beforehand, or a resist which generates an acid by heat-treatment, in the process which forms said 1st resist pattern.

[0016] Invention in connection with claim 3 is the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 that processing which it generates when the acid generated in said 1st resist pattern exposes said 1st resist pattern and the sensitization agent or the acid generator contained in the 1st resist decomposes, and it remains [processing] near the formed pattern interface after development, and newly generates an acid is characterized by to be unnecessary.

[0017] Invention in connection with claim 4 is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by performing supply of the acid generated in said 1st resist pattern by diffusing the acid which is generated in case patterning of said 1st resist is carried out, and exists in the part near the pattern side attachment wall in the 2nd resist.

[0018] It is the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1 that invention in connection with claim 5 is characterized by said 2nd resist using the copolymerization object of one kind or two kinds or more of water soluble resin, and two or more kinds of water soluble resin, one kind, or two kinds or more of water-soluble cross linking agents or such mixture as a principal component.

[0019] Said water soluble resin invention in connection with claim 6 Polyacrylic acid, a polyvinyl acetal, A polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, Polyethylene oxide, a styrene maleic anhydride copolymer, a polyvinyl amine, The poly allylamine, oxazoline radical content water soluble resin, water-soluble melamine resin, One kind or two kinds or more of mixture of a water-soluble urea-resin, an alkyd resin, and the sulfonamides, Or it is the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 5 that these salts are used as a principal component and said water-soluble cross linking agent is characterized by using one kind or these two kinds or more of mixture of a melamine derivative, a urea derivative, benzoguanamine, and the glycoluril as a principal component.

[0020] It is the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 6 that invention in connection with claim 7 is characterized by said water-soluble cross linking agent using one kind or these two kinds or more of mixture of a melamine, an alkoxy methylene melamine, a urea, alkoxy methyleneurea, N-alkoxy methyleneurea, an ethylene urea, and an ethylene urea carboxylic acid as a principal component.

[0021] Said water soluble resin of invention in connection with claim 8 is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 6 which is either of the mixture of a polyvinyl acetal, polyvinyl alcohol or polyvinyl alcohol, and a polyvinyl acetal, and is characterized by said water-soluble cross linking agent being either of the mixture of a melamine derivative, a urea derivative or a melamine derivative, and a urea derivative.

[0022] Invention in connection with claim 9 is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 1 characterized by the solution for carrying out dissolution removal of the solvent used for said 2nd resist or the part of the 2nd resist non-constructed a bridge being pure water, the water solution which mixed the water-soluble organic solvent, or a water solution which mixed the surfactant to these.

[0023] Invention in connection with claim 10 is the semiconductor device manufactured by the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Gestalt 1 drawing 1 of operation is drawing showing the example of the mask pattern for forming the target resist pattern by which detailed separation was carried out by this invention. In drawing 1 (a), the mask pattern 100 of a detailed hole and drawing 1 (b) show the mask pattern 200 of a detailed tooth space, and drawing 1 (c) shows the pattern 300 of the remnants of isolation. Drawing 2 and drawing 3 are the process-flow Figs. for explaining the detailed separation resist pattern formation approach of the gestalt 1 operation of this invention.

[0025] First, the detailed separation resist pattern formation approach of the gestalt this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained, referring to drawing 1 and drawing 2. In addition, although a positive type resist pattern is used and explained in order to make it intelligible here, this invention is effective also to a negative-mold resist pattern.

[0026] As process drawing 2 (a) which forms the 1st resist pattern which may generate an acid on a semi-conductor base material by the 1st resist shows, the 1st photoresist 1 which supplies an acid from the interior by suitable heat-treatment is applied to the semi-conductor substrate (semi-conductor wafer) 3 (about 0.7–1.0 micrometers in for example, thickness).

[0027] This 1st photoresist 1 is applied with a spin coat etc. on the semi-conductor substrate 3, gives Puri **—KU (it is heat treatment for about 1 minute at 70–110 degrees C), and evaporates the solvent in the 1st resist.

[0028] Next, in order to form the 1st resist pattern, g line, i line or Deep-UV, a KrF excimer, an ArF excimer, EB (electron ray), X-ray, etc. carry out projection exposure using the mask containing a pattern as shown in drawing 1 using the light source corresponding to the sensibility wavelength of the 1st applied resist.

[0029] Especially the 1st photoresist used here should just be a resist using the device which it is not limited and an acidic component generates inside a resist by the exposure of heat-treatment or light, and a resist which contains an acid further beforehand. Moreover, either a positive type or negative resist can be used.

[0030] As a resist using the device which an acidic component generates inside a resist by the exposure of light etc., the resist which generating of an acid produces, for example by the exposure of g line, i line, Deep-UV, a KrF excimer, an ArF excimer, EB (electron ray), X-ray, etc. is raised. As the 1st resist, the positive resist which consists of novolak resin and a naphthoquinonediazide system sensitization agent, for example is raised.

[0031] Furthermore, if it is a resist ingredient using the system of reaction which is possible also for application of the chemistry magnification mold resist using the device in which an acid is generated by exposure, as the 1st resist, and generates an acid by exposure, it will not be limited especially. As a chemistry magnification mold resist, the positive resist which consists of polyhydroxy styrene resin and an acid generator of an onium salt system, for example is raised.

[0032] As an acid which is made to contain an acid in the chemistry magnification mold resist generally used by the object for excimers, or EB exposure, or i line resist of a novolak mold beforehand as a resist which contains an acid beforehand, and is mixed, low-molecular organic acids, such as a carboxylic acid, are suitable.

[0033] After exposing the 1st resist, if needed, exposure afterbaking (it abbreviates to "PEB" hereafter) is performed (for example, PEB temperature: 50–130 degrees C), and the resolution of a photoresist is raised. Next, a 0.05 – 3.0wt% [, such as TMAH,] alkali water solution is used and developed. Drawing 2 (b) shows resist pattern 1a of the 1st resist 1 formed in this way.

[0034] After performing a development, postdeveloping BEKU can also be performed if needed. Although it is desirable to set it as suitable temperature in accordance with the 1st resist or the 2nd resist ingredient to be used since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is usually desirable that it is about 60 seconds in the baking temperature of 60–120 degrees C. The minute amount acid remains in the interface of a resist pattern.

[0035] The above is the same as that of formation of the resist pattern by general resist BUROSESU as a process, if the point of using the resist 1 which generates an acid is set aside. In addition, in making the acid concentration in a resist pattern increase, in order to generate an acid in [after forming the 1st resist pattern] the 1st resist pattern, it exposes according to the absorption wavelength in the 1st resist, or an acid is generated by heat-treatment instead of generating an acid.

[0036] As shown in process drawing 2 (c) which forms the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid on said 1st resist pattern, the 2nd resist 2 dissolved in the mixed solution which added the water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) to the water or water which does not dissolve the 1st resist 1 is applied including the bridge formation component which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate 1.

[0037] If spreading to homogeneity is possible for the method of application of the 2nd resist on the 1st resist pattern, it can also be applied by not being limited especially and immersed into spreading by the spray, or the 2nd resist solution (dipping).

[0038] This if needed (for example, 85 degrees C, about 60 seconds), and the 2nd resist layer is formed. [after spreading of the 2nd resist 2] Since the 1st resist is not dissolved, it is possible to form the 2nd resist layer, with the 1st resist configuration held.

[0039] As shown in process drawing 2 (d) which forms the bridge formation film in the part which touches said 1st resist pattern of said 2nd resist by supply of the acid from said 1st resist pattern 1st resist pattern 1a formed in the semi-conductor substrate 1 and the 2nd resist 2 formed on this are heat-treated (it abbreviates to "MB" mixing BEKU and if needed [following]). It carries out, diffusion of the acid from the 1st resist pattern 1a is promoted, it supplies into the 2nd resist 2, and crosslinking reaction is generated in the interface of the 2nd resist 2 and the 1st resist pattern 1. MB temperature / time amount in this case are for example, 85-150 degrees C / 60 - 120 seconds, and should just set up the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the reaction layer to need.

[0040] As shown in process drawing 2 (e) which carries out dissolution exfoliation of the part of said 2nd resist non-constructing a bridge using the water solution of water or a water-soluble organic solvent, and forms the 2nd resist pattern After the mixed solution of the water which does not dissolve the 1st resist, and a water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) washes, by washing with water, the 2nd resist 2 which is not constructing a bridge is exfoliated, and the bridge formation film 4 is formed so that the 1st resist may be covered. It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0041] That what is necessary is just to set up in about 1-30wt%, the concentration of the isopropanol to water is the range which does not dissolve the 1st resist, and should just make the part of the 2nd resist non-constructed a bridge the range dissolved enough. It is also the same as when mixing other water-soluble organic solvents mixed in water.

[0042] As the process which forms this 2nd resist pattern is shown in drawing 2 (f) at the process can repeated two or more times, 2nd resist 2a dissolved in the mixed solution which added the water or the water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) which does not dissolve the 1st resist 1 is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate 1.

[0043] If spreading to homogeneity is possible for the method of application of the 2nd resist on the 1st resist pattern, it can also be applied by not being limited especially and immersed into spreading by the spray, or the 2nd resist solution (dipping).

[0044] This if needed (for example, 85 degrees C, about 60 seconds), and the 2nd resist layer is formed. [after spreading of 2nd resist 2a]

[0045] 1st resist pattern 1a formed in the semi-conductor substrate 1 as shown in drawing 2 (g). Heat-treat 2nd resist 2a besides formed (MB), and diffusion of the acid from the 1st resist pattern 1a and the bridge formation film 4 is promoted. It supplies into 2nd resist 2a, and crosslinking reaction is generated in the interface of the bridge formation film 4 of the 2nd resist, and 2nd resist pattern 2a. Although MB temperature / time amount in this case should just set up the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the reaction layer to need, it is desirable that they are 85–150 degrees C / 60 – 120 seconds.

[0046] As shown in drawing 2 (h), by the mixed solution of the water which does not dissolve the 1st resist, and a water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) washing, and then washing with water, 2nd resist 2a which is not constructing a bridge is exfoliated, and bridge formation film 4a is formed so that the 1st resist may be covered. It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0047] That what is necessary is just to set up in about 1–30wt%, the concentration of the isopropanol to water is the range which does not dissolve the 1st resist, and should just make the part of the 2nd resist non-constructed a bridge the range dissolved enough. It is also the same as when mixing other water-soluble organic solvents mixed in water.

[0048] Furthermore, by repeating processing of (f) – (h), it is repeatable until it becomes possible to form the bridge formation film on the 1st resist pattern and the dimension needed is obtained. Moreover, it becomes possible to resemble dividing processing into multiple times and to realize thickness of the bridge formation film of dimensional accuracy more in the range in which the increase of a routing counter of a process is permitted also when obtaining the thickness of the same bridge formation film.

[0049] A semi-conductor base material can be etched by the ability using the process which etches said semi-conductor base material by using this 2nd resist pattern as a mask, thus the obtained resist pattern as a mask, and a semi-conductor can be manufactured.

[0050] In the above, by the detailed resist pattern formation approach explained with reference to drawing 2, after forming the 2nd resist layer 2 on 1st resist pattern 1a, how to diffuse the minute amount acid which remains near the interface of the pattern side face of resist pattern 1a or a side face, and a top face to the 2nd resist 2 out of the 1st resist pattern by suitable heat-treatment was explained.

[0051] In addition, what is necessary is to use an ingredient which is different even if it uses an object with the same said of the ingredient of the 2nd resist which applies the 2nd resist, may use processing conditions which are different even if each processing condition is the same about down stream processing which forms the bridge formation film when carrying out multiple-times processing, and is used, and just to choose the optimal combination for the thickness or the substrate resist of the required bridge formation film.

[0052] Below, instead of heat-treatment, in advance of heat-treatment, an acid is generated by exposure and how to diffuse is explained.

[0053] Drawing 3 is a process-flow Fig. for explaining the formation approach of the detailed separation resist pattern in this case. Drawing 3 (a) Since the process of – (c) is the same as that of drawing 2 (a) – (c), it omits explanation.

[0054] In this case, as the 1st resist 1, application of the chemistry magnification resist using the device in which an acid is generated by exposure is also possible. In a chemistry magnification resist, the magnification reaction which the generation reaction of the acid catalyst by light, an electron ray, an X-ray, etc. occurs, and is triggered by the catalyst of the generated acid is used.

[0055] the process which forms the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid on said 1st resist pattern, as shown in drawing 3 (d) after forming the 2nd resist layer shown by

drawing 3 (c) below As a semi-conductor substrate is completely exposed again by ultraviolet rays (exposure 6), such as g line of Hg lamp, i line, or KrF excimer laser, an acid is generated in 1st resist 1a and this shows drawing 3 (e) The bridge formation film 4 is formed in the interface of the 2nd resist 2 which touches 1st resist pattern 1a.

[0056] What is necessary is for the light source used for the exposure at this time to be possible also for using Hg lamp, a KrF excimer, an ArF excimer, an electron ray (EB), an X-ray, etc., and not to be limited by exposure especially if generating of an acid is possible for it, and just to expose it using the light source and light exposure according to sensitization wavelength of the 1st used resist according to the sensitization wavelength of the 1st resist.

[0057] Thus, in drawing 3 , it exposes after spreading of the 2nd resist 2, and an acid is generated in 1st resist pattern 1a. Since the amount of the acid generated in 1st resist pattern 1a in order to expose the 1st resist pattern 1 in the condition of having been covered with the 2nd resist 2 is correctly controllable in the large range, the thickness of the bridge formation film 4 can control it by adjustment of light exposure with a sufficient precision.

[0058] If needed [process] which forms the bridge formation film in the part which touches said 1st resist pattern of said 2nd resist by supply of the acid from said 1st resist pattern, the semi-conductor substrate 1 is heat-treated (mixing BEKU), diffusion of the acid from the 1st resist pattern 1a is promoted, it supplies into the 2nd resist 2 and crosslinking reaction is promoted in the interface of the 2nd resist 2 and the 1st resist pattern 1. MB temperature / time amount in this case are for example, 60-130 degrees C / 60 - 120 seconds, and should just set up the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the reaction layer to need.

[0059] It is formed into the 2nd resist 2 so that the bridge formation film 4 which caused crosslinking reaction may cover 1st resist pattern 1a with this mixing BEKU.

[0060] The process of drawing 3 (f) is the same as that of drawing 2 (e). It becomes possible to obtain the resist pattern to which a hole bore or the separation width of face of the Rhine pattern was reduced, or the area of an isolated remnants pattern was expanded by the above processing.

[0061] As the process which forms this 2nd resist pattern is shown in process drawing 3 (g) repeated two or more times, 2nd resist 2a dissolved in the mixed solution which added the water or the water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) which does not dissolve the resist 1 of drawing 1 is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate 1.

[0062] If spreading to homogeneity is possible for the method of application of the 2nd resist on the 1st resist pattern, it can also be applied by not being limited especially and immersed into spreading by the spray, or the 2nd resist solution (dipping).

[0063] This if needed (for example, 85 degrees C, about 60 seconds), and the 2nd resist layer is formed. [after spreading of the 2nd resist 2]

[0064] 1st resist pattern 1a formed in the semi-conductor substrate 1 as shown in drawing 3 (h), 2nd resist 2a besides formed is heat-treated (mixing BEKU). Diffusion of the acid from the 1st resist pattern 1a and the bridge formation film 4 is promoted, it supplies into 2nd resist 2a, and crosslinking reaction is generated in the interface of the bridge formation film 4 of the 2nd resist, and 2nd resist 2a. MB temperature / time amount in this case are for example, 85-150 degrees C / 60 - 120 seconds, and should just set up the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the reaction layer to need.

[0065] As shown in drawing 3 (i), bridge formation film 4a is formed by the mixed solution of the water which does not dissolve the 1st resist, and a water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) washing, and exfoliating 2nd resist 2a which is not constructing a bridge by next washing with water so that the 1st resist may be covered. It becomes possible to obtain the resist

pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0066] That what is necessary is just to set up in about 1–30wt%, the concentration of the isopropanol to water is the range which does not dissolve the 1st resist, and should just make the part of the 2nd resist non-constructed a bridge the range dissolved enough. It is also the same as when mixing other water-soluble organic solvents mixed in water.

[0067] Furthermore, by repeating processing of (g) – (i), it is repeatable until it becomes possible to form the bridge formation film on the 1st resist pattern and the dimension needed is obtained.

Moreover, it becomes possible to resemble dividing processing into multiple times and to realize thickness of the bridge formation film of dimensional accuracy more in the range in which the increase of a routing counter of a process is permitted also when obtaining the thickness of the same bridge formation film.

[0068] In addition, like the approach explained with reference to drawing 3, the process which generates an acid component in 1st resist pattern 1a by exposure is suitable, when the reactivity of the 1st resist 1 to apply and the 2nd resist 2 is low, when the thickness of the bridge formation film to need is comparatively thick, or especially when equalizing crosslinking reaction.

[0069] Here, the ingredient used for the 2nd resist is explained.

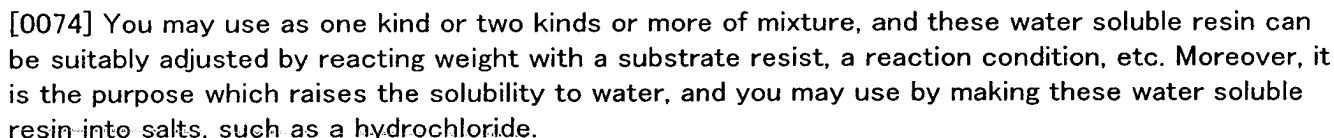
[0070] As the 2nd resist, the water soluble resin of one kind or two kinds or more of cross-linking, one kind, or two kinds or more of water-soluble cross linking agents or such mixture are used.

[0071] When using mixture as the 2nd resist, those ingredient presentations are not especially limited by the 1st resist ingredient to apply or the set-up reaction condition that what is necessary is just to set up the optimal presentation.

[0072] As water soluble resin used for the 2nd resist, polyvinyl-acetal resin as shown below, polyvinyl alcohol resin, polyacrylic resin, oxazoline content water soluble resin, aqueous urethane resin, poly allylamine resin, polyethyleneimine resin, polyvinyl amineresin, water-soluble phenol resin, a water-soluble epoxy resin, polyethyleneimine resin, a styrene-maleic-acid copolymer, etc. are raised. Moreover, under acidic component existence, crosslinking reaction is produced or crosslinking reaction does not arise, or when low, it will not be limited especially if mixing with a water-soluble cross linking agent is possible. Moreover, it is effective even if it uses these independently, and it uses as mixture.

[0073]

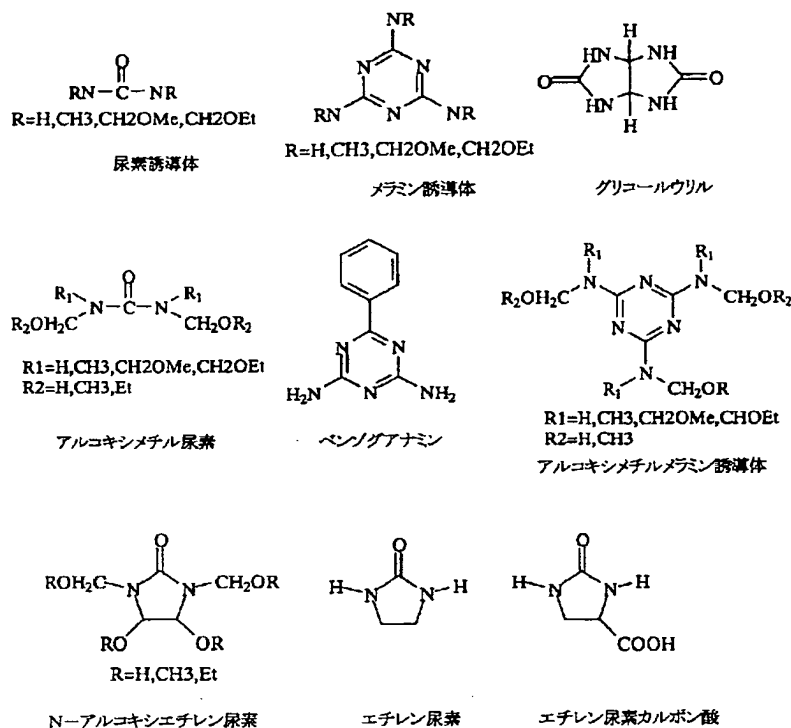
[Formula 1]



[0075] Although amino system cross linking agents, such as urea system cross linking agents, such as melamine system cross linking agents, such as a methylol melamine as shown below, and a methoxy methylol melamine, a methoxy methylolurea, and an ethylene urea, isocyanate, benzoguanamine, and glycoluryl, etc. are effective as a water-soluble cross linking agent which can be used for the 2nd resist, it will not be limited especially if it is the water-soluble cross linking agent which produces bridge formation with an acid.

[0076]

[Formula 2]



[0077] As a water-soluble concrete resist ingredient furthermore used for the 2nd resist, it is effective in independent or mixture of said water soluble resin independent or to also mix and use [of said water-soluble cross linking agent] mixture mutually.

[0078] As the 2nd resist, what mixed the methoxy methylol melamine or the ethylene urea as a water-soluble cross linking agent is raised, for example, using polyvinyl-acetal resin as water soluble resin. In this case, since mutual solubility is high, it excels in the preservation stability of a mixed solution.

[0079] In addition, it will not be limited especially if it is the ingredient which is meltable to the water-soluble solvent which does not dissolve water solubility or the 1st resist pattern as for the ingredient applied to the 2nd resist, and produces crosslinking reaction under existence of an acid component.

[0080] In addition, since these ingredients have sufficient reactivity to the minute amount acid which remains near the pattern interface of 1st resist pattern 1a, it is as having explained previously that acid generating by the re-exposure to 1st resist pattern 1a is not performed, but crosslinking reaction can be realized only by heat-treatment. In this case, it is desirable to choose a suitable reactant high ingredient as the 2nd resist 2, and to perform suitable heat-treatment (for example, 85-150 degrees C).

[0081] It is effective to use the water-soluble ingredient constituent which mixed an ethylene urea, polyvinyl alcohol and an ethylene urea, or these at a suitable rate to polyvinyl-acetal resin as the 2nd resist in this case.

[0082] It is important for control of the crosslinking reaction of the 1st resist and the 2nd resist to control the thickness of the bridge formation film 4 formed on 1st resist pattern 1a. As for control of crosslinking reaction, it is desirable to optimize according to the reactivity of the 1st resist and the 2nd resist to apply, the configuration of 1st resist pattern 1a, the thickness of the crosslinking reaction layer 4 to need, etc.

[0083] Control of the crosslinking reaction of the 1st resist and the 2nd resist has the technique by

adjustment of process conditions, and the technique of adjusting the presentation of the 2nd resist ingredient.

[0084] Technique, such as an approach of adjusting the approach of adjusting the light exposure to the (1) 1st resist pattern, (2) MB (mixing BEKU) temperature, and the processing time, as the process control technique of crosslinking reaction, is effective. It is possible to heat and to control the thickness of the bridge formation film especially, by adjusting the time amount which constructs a bridge, and it is the technique in which a reaction controllability is very high.

[0085] Moreover, technique, such as an approach of adjusting reacting weight with the 1st resist, is effective by mixing the suitable, water-soluble cross linking agent for the approach of adjusting reacting weight with the 1st resist by mixing two or more kinds of suitable water soluble resin, and adjusting the mixing ratio, and (3) (4) water soluble resin, from the field of the ingredient presentation used for the 2nd resist, and adjusting the mixing ratio.

[0086] However, it does not opt for control of such crosslinking reaction unitary, and it needs to take into consideration and determine conditions with various configuration of the reactivity of the 2nd resist ingredient and the 1st resist ingredient to apply, and the (1) (2) 1st resist pattern, thickness and the thickness of the cross linking agent layer to (3) Need, usable exposure conditions or (4) heat-treatment (MB) conditions, (5) spreading conditions, etc.

[0087] When, especially as for the reactivity of the 1st resist and the 2nd resist, it turns out that it is influenced with the presentation of the 1st resist ingredient and actually applies this invention, it is desirable to take into consideration the factor mentioned above and to optimize the 2nd resist ingredient constituent.

[0088] Therefore, especially the class and its presentation ratio of the water-soluble ingredient used for the 2nd resist are not limited, and are optimized according to the class of ingredient to be used, heat treatment conditions, etc.

[0089] In addition, plasticizers, such as ethylene glycol, a glycerol, and triethylene glycol, may be added to the 2nd resist ingredient as an additive. Moreover, water-soluble surfactants, such as Fluorad (product made from 3M) of ** and NONIPORU (Mitsuhiro formation Make), may be added as an additive even if for the purpose of a membrane formation disposition top about the 2nd resist ingredient.

[0090] Below, the solvent used for the 2nd resist is explained.

[0091] Although it is required for the solvent which the 2nd resist uses not to dissolve the pattern of the 1st resist and to fully dissolve a water-soluble ingredient further, it will not be limited especially if it is the solvent which fills this.

[0092] For example, what is necessary is just to use the independence of water-soluble organic solvents, such as alcoholic solvent, such as water (pure water) or water, and IPA, or N-methyl pyrrolidone, or a mixed solution as a solvent of the 2nd resist.

[0093] What is necessary is not to be limited especially, and it to be possible to use alcohols, such as ethanol, a methanol, and isopropyl alcohol, gamma-butyrolactone, an acetone, etc., and just to mix in the range which does not dissolve the 1st resist pattern as a solvent mixed in water, according to the solubility of the 2nd **** ingredient for resists, if it is water solubility.

[0094] Although the above example explained how to form a detailed resist pattern all over the semi-conductor substrate 1, how only the request field of the semi-conductor substrate 1 forms a detailed resist pattern alternatively is explained below.

[0095] Drawing 4 is the process-flow Fig. of the manufacture approach in this case. Drawing 4 (a) The process of - (c) is the same as that of drawing 3 (a) - (c).

[0096] Like process drawing 4 (c) which forms the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid on said 1st resist pattern As opposed to the field which shaded some semi-conductor substrates 3 with the gobo 5, and was chosen as shown in drawing 4 (d) after

forming the 2nd resist layer 2 It exposes again with the light according to the absorption wavelength of resists, such as g line of Hg lamp, i line or a KrF excimer, and an ArF excimer, and an acid is generated in 1st resist pattern 1a. This forms the bridge formation film 4 in the interface of the 2nd resist 2 which touches 1st resist 1a in the exposed part, as shown in drawing 4 (e).

[0097] Since the process of subsequent drawing 4 (f) – (i) is the same as the process of drawing 3 R> 3 (f) – (i), explanation is omitted.

[0098] Thus, as shown in drawing 4 (i), in the field in which the semi-conductor substrate 3 was chosen, it is able to form the bridge formation film 4 and 4a on 1st resist pattern 1a, and to make it not to form the bridge formation film on 1st resist pattern 1a in other fields.

[0099] According to such a formation approach, by using a suitable exposure mask, it can expose alternatively on the semi-conductor substrate 1, a part for an exposure part and an unexposed part can be distinguished, and the 2nd resist pattern can form the field which constructs a bridge in a boundary part with the 1st resist pattern, and the field which does not construct a bridge. Thereby, the different detailed hole or different detailed tooth space of a dimension on the same semi-conductor substrate can be formed.

[0100] As mentioned above, although the formation approach which forms a detailed separation resist pattern on the semi-conductor substrate 3 was explained to the detail, the detailed separation resist pattern of this invention is not restricted on the semi-conductor substrate 3, but can also be formed according to the manufacture process of a semiconductor device on insulating layers, such as silicon oxide, or conductive layers, such as polish recon film.

[0101] Thus, especially formation of the detailed separation resist pattern of this invention is not restricted to the substrate film, if it is on the base material which can form a resist pattern, in which case, will be applicable and will be formed on a base material as occasion demands. Suppose that these are named generically and a semi-conductor base material is called.

[0102] In this invention, the various thin films of a substrate are etched by using as a mask the detailed separation resist pattern formed as mentioned above, a detailed tooth space or a detailed hole is formed in a substrate thin film, and a semiconductor device is manufactured.

[0103] Gestalt 2 drawing 5 of operation is a process-flow Fig. for explaining the detailed separation resist pattern formation approach of the gestalt 2 implementation this invention. With reference to drawing 1 and drawing 5, the formation approach of the detailed separation pattern of the gestalt 2 this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained.

[0104] As shown in process drawing 5 (a) which forms the 1st resist pattern which may generate an acid on a semi-conductor base material by the 1st resist, the 1st photoresist 11 which contains some acid inside is applied to the semi-conductor substrate 3. The 1st photoresist carries out projection exposure using the mask containing a pattern like drawing 1 using KrF excimer laser, after prebaking (it is heat treatment for about 1 minute at 70–100 degrees C) (it omits indrawing 5).

Drawing 5 (b) shows pattern 11a of the 1st resist formed in this way.

[0105] As an ingredient of the 1st resist 11 used here, what was explained with the gestalt 1 of operation is used effectively. Moreover, specifically as an acid included in the 1st resist 11, the low-molecular acid of a carboxylic-acid system etc. is suitable.

[0106] Then, after heat-treating at PEB temperature (10–130 degrees C) and raising the resolution of a photoresist if needed, negatives are developed using about 2.38% dilution water solution of TMAH.

[0107] Then, postdeveloping BEKU may be performed if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is necessary to set it as suitable temperature. The above is the same as that of formation of the resist pattern by the conventional resist process as a process, if the point of using the resist 11 containing an acid is set aside.

[0108] As shown in drawing 5 (c) after the pattern formation of process drawing 5 (b) which forms

the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid on said 1st resist pattern, 2nd RESHISUTO 12 melted by the solvent which does not dissolve the 1st resist 11 is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate (wafer) 3.

[0109] The ingredient of the 2nd resist 12 used here and its solvent can apply what was stated with the gestalt 1 of operation, and the same thing, and are effective.

[0110] This is prebaked after spreading of the 2nd resist 12 if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is desirable to set it as suitable temperature.

[0111] The semi-conductor substrate 3 is heat-treated (60–130 degrees C), and crosslinking reaction is made to cause by the interface with 1st resist 11a of the 2nd resist 12 by supply of the acid from some acid contained in 1st resist 11a, as shown in process drawing 5 (d) which forms the bridge formation film in the part which touches said 1st resist pattern of said 2nd resist by supply of the acid from said 1st resist pattern. The bridge formation film 14 which caused crosslinking reaction by this so that 1st resist 11a might be covered is formed into the 2nd resist 12.

[0112] As shown in process drawing 5 (e) which carries out dissolution exfoliation of the part of said 2nd resist non-constructing a bridge using the water solution of water or a water-soluble organic solvent, and forms the 2nd resist pattern, the 2nd resist 12 which is not constructing a bridge is exfoliated by the mixed solution of the water which does not dissolve the 1st resist, and a water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) washing, and then washing with water. It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0113] As the process which forms this 2nd resist pattern is shown in drawing 5 (f) at the process can be repeated two or more times, 2nd resist 12a dissolved in the mixed solution which added the water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) to the water or water which does not dissolve the 1st resist 1 is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on the semi-conductor substrate 1.

[0114] If spreading to homogeneity is possible for the method of application of the 2nd resist on the 1st resist pattern, it can also be applied by not being limited especially and immersed into spreading by the spray, or the 2nd resist solution (dipping).

[0115] This if needed (for example, 85 degrees C, about 60 seconds), and 2nd resist layer 2a is formed. [after spreading of 2nd resist 12a]

[0116] 1st resist pattern 1a formed in the semi-conductor substrate 1 as shown in drawing 5 (g), 2nd resist 12a besides formed is heat-treated (mixing BEKU). Diffusion of the acid from the 1st resist pattern 11a and the bridge formation film 14 is promoted, it supplies into 2nd resist 12a, and crosslinking reaction is generated in the interface of the bridge formation film 14 of the 2nd resist, and 2nd resist 2a. MB temperature / time amount in this case are for example, 85–150 degrees C / 60 – 120 seconds, and should just set up the optimal conditions with the class of resist ingredient to be used, and the thickness of the reaction layer to need.

[0117] Next, by the mixed solution of the water which does not dissolve the 1st resist, and a water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) washing, and exfoliating 2nd resist 12a which is not constructing a bridge by next washing with water, as shown in drawing 5 (h), bridge formation film 14a is formed so that the 1st resist may be covered. It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0118] That what is necessary is just to set up in about 1–30wt%, the concentration of the isopropanol to water is the range which does not dissolve the 1st resist, and should just make the part of the 2nd resist non-constructed a bridge the range dissolved enough. It is also the same as

when mixing other water-soluble organic solvents mixed in water.

[0119] Furthermore, by repeating processing of (f) – (h), it is repeatable until it becomes possible to form the bridge formation film on the 1st resist pattern and the dimension needed is obtained.

Moreover, it becomes possible to resemble dividing processing into multiple times in the range in which the increase of a routing counter of a process is permitted also when obtaining the thickness of the same bridge formation film, and to realize the bridge formation film with better dimensional accuracy.

[0120] As mentioned above, the 1st resist 11 in the gestalt 2 of this operation does not have the need of generating an acid by exposure, and it diffuses that acid by heat treatment, and he is trying to make it to be adjusted so that an acid may be included in resist film 11 the very thing, and construct a bridge. As an acid included in this 1st resist 11, although the low-molecular acid of a carboxylic-acid system etc. is suitable, if it is possible to mix a resist 11, especially limitation will not be carried out.

[0121] Moreover, it is the same as that of the gestalt 1 of the operation described previously that this detailed separation resist pattern is formed on various kinds of semi-conductor base materials, and a detailed separation tooth space or a detailed hole can be formed on a semi-conductor base material by making this into a mask.

[0122] Gestalt 3 drawing 6 of operation is a process-flow Fig. for explaining the formation approach of the detailed separation resist pattern of the gestalt 3 implementation this invention. With reference to drawing 1 and drawing 6, the formation approach of the detailed separation resist pattern of the gestalt 3 this operation and the manufacture approach of the semiconductor device using this are explained.

[0123] As shown in process drawing 6 (a) which forms the 1st resist pattern which may generate an acid on a semi-conductor base material by the 1st resist, the 1st photoresist 21 is applied to the semi-conductor substrate 3. After prebaking to the 1st resist 21 (it is heat treatment for about 1 minute at 70–100 degrees C), projection exposure is carried out using the mask containing a pattern like drawing 1 using g line, i line, or KrF excimer laser, corresponding to the sensitization wavelength of the 1st resist 21 (illustration is omitted in drawing 6).

[0124] After it heat-treats at PEB temperature (10–130 degrees C) and a photoresist carries out improvement in resolution if needed, negatives are developed using about 2.0% dilution water solution of TMAH. Drawing 6 (b) shows pattern 21a of the 1st resist formed in this way.

[0125] Then, postdeveloping BEKU may be performed if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is necessary to set it as suitable temperature. The above is the same as that of formation of the resist pattern by the conventional resist process as a process.

[0126] the process which forms the 2nd resist which causes crosslinking reaction by existence of an acid on said 1st resist pattern -- next, as shown in drawing 6 (c) after the pattern formation of drawing 6 (b), immersion processing of the semi-conductor substrate (wafer) 3 is carried out with an acidic solution. The art is good in the method of the usual paddle phenomenon. Moreover, you may carry out by the vapor rise (blasting) of an acidic solution. Moreover, any of an organic acid and an inorganic acid are sufficient as the acidic solution in this case. For example, a low-concentration acetic acid is raised as a suitable example.

[0127] In this process, an acid sinks in near the interface of pattern 21a of the 1st resist, and the thin coat 25 containing an acid is formed. Then, a rinse is carried out using pure water if needed (drawing 6 (d)).

[0128] As shown in process drawing 6 (e) which forms the bridge formation film in the part which touches said 1st resist pattern of said 2nd resist by supply of the acid from said 1st resist pattern, the 2nd resist 22 melted by the solvent which does not dissolve the 1st resist 21 is applied including the cross-linking compound which constructs a bridge by existence of an acid on the 1st resist

pattern 21.

[0129] What has the configuration of the 2nd resist used here and its solvent be [the same as that of what was stated with the gestalt 1 of operation] it is used effectively. The 2nd resist 22 is prebaked after spreading of the 2nd resist 22 if needed. Since this heat treatment influences a next mixing reaction, it is set as suitable temperature.

[0130] Next, the semi-conductor substrate 3 is heat-treated (60–130 degrees C), bridge formation BEKU is performed, and crosslinking reaction is made to cause by supply of the acid from the 1st resist 21a by the interface with 1st resist 21a of the resist 21 of 22 of the 2nd resist, as shown in drawing 6 (f). The bridge formation film 24 which caused crosslinking reaction by this so that the 1st resist 21 might be covered is formed into the 2nd resist 22.

[0131] As shown in process drawing 6 (g) which carries out dissolution exfoliation of the part of said 2nd resist non-constructing a bridge using the water solution of water or a water-soluble organic solvent, and forms the 2nd resist pattern, the 2nd resist 22 which is not constructing a bridge is exfoliated by the mixed solution of the water which does not dissolve the 1st resist, and a water-soluble organic solvent (for example, isopropanol) washing, and then washing with water. It becomes possible to obtain the resist pattern to which the area of contraction or an isolated remnants pattern was expanded for a hole bore or separation width of face by the above processing.

[0132] Although a pattern with good dimensional accuracy is obtained by performing processing which shows the process which forms this 2nd resist pattern to the process pan repeated two or more times at drawing 6 (h) – (j), since this processing is the same as the processing shown in drawing 5 (f) – (h), detailed explanation is omitted.

[0133] As mentioned above, before not needing the process which generates an acid for the 1st resist but forming the 2nd resist 22 on 1st resist pattern 21a by exposure processing, surface treatment with an acid liquid is performed, an acid is diffused by heat treatment, and it is made to construct a bridge according to the gestalt 3 of this operation.

[0134] Moreover, it is the same as that of the gestalten 1 and 2 of said operation to form the detailed separation resist pattern which carried out in this way and was formed on various kinds of semi-conductor substrates, to form a detailed separation tooth space or a detailed detailed hole etc. on a semi-conductor substrate by making this into a mask, and to manufacture a semiconductor device.

[0135]

[Example] As the example of manufacture 1 1st resist, it consisted of novolak resin and naphthoquinonediazide and the resist pattern was formed using i line resist (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) using 2-heptanone as a solvent.

[0136] Said resist was formed so that it might become about 0.8 micrometers of thickness by dropping and rotation spreading on Si wafer. It prebaked in 85 degrees C / 70 seconds next, and the solvent in a resist was dried. Then, it exposed with the mask as shown in drawing 1 using i line contraction projection aligner. Next, PEB processing was performed in 120 degrees C / 70 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (Tokyo adaptation Make, NMD3), and the resist pattern with separation size as shown in drawing 7 was obtained.

[0137] The hole size of the obtained pattern and tooth-space size were 0.35 micrometers, respectively. Moreover, as a result of measuring the length of 15 in a 8 inch wafer side about hole size, the dimensional accuracy was ± 0.035 micrometers in a range.

[0138] The resist pattern was formed using a chemistry magnification mold excimer resist (Tokyo adaptation incorporated company make) as the example of manufacture 2 1st resist.

[0139] Said resist was formed so that it might become about 0.8 micrometers of thickness by dropping and rotation spreading on Si wafer. It prebaked in 90 degrees C / 90 seconds next, and the

solvent in a resist was dried. Then, it exposed with the mask as shown in drawing 1 using the KrF excimer contraction projection aligner. Next, PEB processing was performed in 100 degrees C / 90 seconds, then negatives were developed using the alkali developer (Tokyo adaptation incorporated company make, NMD-W), and the resist pattern as shown in drawing 8 was obtained.

[0140] The hole size of the obtained pattern and tooth-space size were 0.24 micrometers, respectively. Moreover, as a result of measuring the length of 15 in a 8 inch wafer side about hole size, the dimensional accuracy was ± 0.025 micrometers in a range.

[0141] As the example of manufacture 3 1st resist, the resist pattern was formed using the consisting-of-t-Boc-ized polyhydroxy styrene and acid generator chemistry magnification mold resist (the Ryoden Kasei CO., LTD. make, MELKER, J.Vac.Sci.Technol., B11(6) 2773, (1993)).

[0142] Said resist was formed so that it might become about 0.52 micrometers of thickness by dropping and rotation spreading on Si wafer. Next, BEKU was performed in 120 degrees C / 180 seconds, and the solvent in a resist was dried. Then, after carrying out rotation spreading of the S pay sir (the Showa Denko K.K. make, ESP-100) similarly as antistatic film on this resist, BEKU was performed in 80 degrees C / 120 seconds. Next, EB drawing equipment was used and it drew by 17.4microC/cm².

[0143] Next, after performing PEB in 80 degrees C / 120 seconds, the resist pattern was developed using the TMAH alkali developer (Tokyo adaptation shrine make, NMD-W) which uses pure water, and exfoliates and continues the antistatic film. Consequently, about 0.2-micrometer EB resist pattern as shown in drawing 9 was obtained.

[0144] an example of manufacture 41L measuring flask -- using -- as the 2nd resist ingredient -- the 20wt% water solution of polyvinyl-acetal resin (the S leks KW3 and KW1, Sekisui Chemical Co., Ltd. make), polyvinyl alcohol resin, and oxazoline content water soluble resin (EPO cross WS 500 by NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.) -- 100g of pure water was added to 100g, respectively, stirring mixing was carried out at the room temperature for 6 hours, and each 10wt% water solution was obtained.

[0145] furthermore, a methoxy methylol melamine (- Cymel 370 made from Mitsui SAINAMIDO), a methoxy (N-methoxymethyl) ethylene urea, a hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene urea, and N-methoxymethyl urea -- to 100g, stirring mixing of 860g of pure water and the IPA40g was carried out at the room temperature for 6 hours, and the each about 10 wt(s)% water solution was obtained, respectively.

[0146] the example 5 of manufacture -- 200g of 10wt% water solutions and the methoxy methylol melamine of the polyvinyl acetal obtained in the example 4 of manufacture as 2nd resist ingredient / KW3 -- A methoxy ethylene urea, a hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene urea, (N-methoxymethyl) The mixed water solution which is four kinds whose concentration of a water-soluble cross linking agent [as opposed to / carry out stirring mixing of 20g, 40g, and the 60g at a room temperature for 6 hours, respectively, and / KW3] of the 10wt% water solution of N-methoxymethyl urea is 10, 20, and 30wt% was obtained.

[0147] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 1 of example of comparison 1 manufacture was formed, after dropping and carrying out the spin coat of the mixed water solution of KW3 and a methoxy methylol melamine obtained in the example 5 of manufacture as 2nd resist ingredient, it prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and next, washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution. Furthermore, it spin-dried and the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern by performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds.

[0148] In this case, it is possible by changing the amount of mixing of a cross linking agent to control

the thickness of the bridge formation film formed on the 1st resist (Table 1). Furthermore, as a result of measuring the length of hole size by 15 in a 8 inch wafer side, the dimensional accuracy was ± 0.035 micrometers (Table 2).

[0149] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 1 of example 1 manufacture was formed, as 2nd resist ingredient, the mixed water solution of KW3 and a methoxy methylol melamine obtained in the example 5 of manufacture was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 110 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. The 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern by carrying out dissolution removal, spin-drying and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and next, washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution.

[0150] On the obtained pattern, as 2nd resist ingredient, the mixed water solution of KW3 and a methoxy methylol melamine obtained in the example 5 of manufacture was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 110 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution. Furthermore, it spin-dried, and by performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 10, the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern.

[0151] In this case, it is possible by changing the amount of mixing of a cross linking agent to control the thickness of the bridge formation film formed on the 1st resist (Table 1). Moreover, compared with the example 1 of a comparison, the thickness of the bridge formation film is understood that forming still more thickly is possible by processing twice.

[0152] In 1-time processing, it turns out to the hole pattern of 0.27-micrometer size being obtained that the hole pattern of the same size is obtained twice by whenever [lower than 1 time processing stoving temperature] by processing using a cross linking agent concentration 10wt% solution using the solution whose cross linking agent concentration is 20wt(s)% as 2nd resist ingredient.

Furthermore, as a result of measuring the length of hole size by 15 points in a 8 inch wafer side, the dimensional accuracy is ± 0.025 micrometers (Table 2), and when multiple-times processing is carried out, it turns out that the dimensional accuracy of the pattern obtained improves.

[0153]

[Table 1]

表 1

| メラミン混合量 (wt%) | ホールサイズ (μm) | | スペースサイズ (μm) | |
|------------------|-----------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | 1回処理後 | 2回処理後 | 2回処理後 | 2回処理後 |
| | 比較例1 | 実施例1 | 実施例1 | 実施例1 |
| 初期値(処理前) | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| 0 | 0.34 | 0.32 | 0.31 | 0.31 |
| 10 | 0.29 | 0.27 | 0.26 | 0.26 |
| 20 | 0.27 | 0.23 | 0.22 | 0.22 |
| 30 | 0.24 | 0.20 | 0.19 | 0.19 |

[0154]

[Table 2]

表 2

| | 処理条件 | 寸法精度 (μm) |
|------|------------|------------------------|
| 製造例1 | 初期レジストパターン | ± 0.035 |
| 比較例1 | 1回処理 | ± 0.032 |
| 実施例1 | 2回処理 | ± 0.025 |

[0155] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 2 of example of comparison 2 manufacture was formed, as 2nd resist ingredient, dropping and after carrying out a spin coat, prebaking was performed for the water solution of KW3 obtained in the example 5 of manufacture, and a hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene urea (20wt%) in 85 degrees C / 70 seconds, and the 2nd resist film was formed.

[0156] Next, the KrF excimer laser aligner was used and it exposed to the wafer alternatively by exposure 5 mJ/cm². Furthermore, mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution. Furthermore, it spin-dried, and by performing postbake in next 110 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 11, the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist hole pattern.

[0157] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 2 of example 2 comparison was formed, as 2nd resist ingredient, dropping and after carrying out a spin coat, prebaking was performed for the water solution of KW3 obtained in the example 5 of manufacture, and a hydroxy (N-methoxymethyl) ethylene urea (20wt%) in 85 degrees C / 70 seconds, and the 2nd resist film was formed.

[0158] Next, the KrF excimer laser aligner was used and it exposed to the wafer alternatively by exposure 5 mJ/cm². Furthermore, mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution. By carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 110 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 11, the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist hole pattern.

[0159] On the obtained pattern, the mixed water solution of the 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution. By carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 10, the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern.

[0160] In this case, it is possible by changing the amount of mixing of a cross linking agent to control the thickness of the bridge formation film formed on the 1st resist (Table 3). Moreover, compared with the example 2 of a comparison, the thickness of the bridge formation film can be formed still more thickly by processing twice.

[0161] Thereby, in the case of 30% of cross linking agent concentration, in the exposed part, the 1st resist hole pattern size of 0.24 micrometers before forming the bridge formation film was set to 0.13 micrometers, and has realized hole formation of alternatively different size by the part which does not perform 0.10 micrometers and exposure (Table 4). Moreover, by performing complete exposure before MB BEKU, compared with the case where it does not carry out, crosslinking reaction

advanced more and the bridge formation film was thickly formed in the 1st resist front face.

[0162]

[Table 3]

表 3

| メラミン混合量 (wt%) | ホールサイズ (μm) | |
|------------------|-----------------------------|-------|
| | 1回処理後 | 2回処理後 |
| | 比較例2 | 実施例2 |
| 初期値(処理前) | 0.24 | 0.24 |
| 0 | 0.22 | 0.19 |
| 10 | 0.19 | 0.15 |
| 20 | 0.15 | 0.12 |
| 30 | 0.13 | 0.09 |

[0163]

[Table 4]

表 4

| サンプル | ホールサイズ(μm) | | |
|------------|-------------------------|------|------|
| 架橋剤濃度(wt%) | 10 | 20 | 30 |
| 比較例2 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| 全面露光なし | 0.18 | 0.15 | 0.13 |
| 全面露光あり | 0.16 | 0.12 | 0.10 |

[0164] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 3 of example of comparison 3 manufacture was formed, the mixed solution of the polyvinyl-acetal resin KW3 obtained in the example 5 of manufacture and an ethylene urea was used as the 2nd resist.

[0165] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU (MB) was performed for the 2nd resist ingredient for 115 degrees C / 90 seconds for 105 degrees C / 90 seconds on three kinds of conditions for 125 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was performed.

[0166] Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and next, washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution. By carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 10, the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern.

[0167] Furthermore, as a result of measuring the length of hole size by 15 points in a 8 inch wafer side about the pattern heat-treated at 125 degrees C from which the hole of 0.14-micrometer size is obtained, the dimensional accuracy was ± 0.022 micrometers (Table 6).

[0168] On the pattern obtained in the example 3 of example 3 comparison, the mixed water solution of the 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 115 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution. By carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 10, the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern.

[0169] Consequently, with the resist pattern after bridge formation film formation, the size of the tooth space in the bore of a hole pattern and the Rhine pattern, and isolated remnants pattern of 0.24-micrometer size which were formed in the example 2 of manufacture is reduced, as shown in

Table 5, and a difference is accepted with the amount of water-soluble cross linking agents, and reaction temperature. From this, this invention is understood that control of the resist pattern size by crosslinking reaction is possible, also when multiple-times processing is carried out using the chemistry magnification mold resist which generates an acid by optical exposure.

[0170] Furthermore, in hole size equivalent to 0.14 micrometers from which heat-treatment temperature was acquired at 125 degrees C by the example 3 of a comparison, as a result of measuring the length of hole size by 15 points in a 8 inch wafer side, the dimensional accuracy is ± 0.018 micrometers (Table 6), and when multiple-times processing is carried out, improvement in the dimensional accuracy of the pattern obtained can be realized.

[0171]

[Table 5]

表 5

| 加熱温度 (°C) | ホールサイズ (μm) | | ラインスペース (μm) | | スペース (μm) | |
|--------------|-----------------------------|------|------------------------------|------|---------------------------|------|
| | 比較例3 | 実施例3 | 比較例3 | 実施例3 | 比較例3 | 実施例3 |
| 製造例2 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| 105 | 0.20 | 0.18 | 0.19 | 0.16 | 0.19 | 0.16 |
| 115 | 0.17 | 0.14 | 0.16 | 0.12 | 0.16 | 0.12 |
| 125 | 0.14 | 0.11 | 0.12 | 0.09 | 0.12 | 0.09 |

[0172]

[Table 6]

表 6

| | 処理条件 | 寸法精度 (μm) |
|------|------------|------------------------|
| 製造例2 | 初期レジストパターン | ± 0.025 |
| 比較例4 | 1回処理 | ± 0.022 |
| 実施例3 | 2回処理 | ± 0.018 |

[0173] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 2 of example of comparison 4 manufacture was formed - dimethoxyethylene urea mixed water solution which is the polyvinyl acetal / KW3 water solution, and KW3 and the water-soluble cross linking agent obtained in the example 5 of manufacture (N-methoxymethyl), A hydroxy methoxy ethylene urea, (N-methoxymethyl) N-methoxymethyl urea -- KW3 and polyvinyl alcohol -- a hydroxy (N-methoxymethyl) methoxy ethylene urea -- resin -- receiving -- 20wt(s)% -- each mixed mixed water solution was used as the 2nd resist.

[0174] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU (MB) was performed for the 2nd resist ingredient in 115 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was performed. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution. The 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern by carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds.

[0175] On the pattern obtained in the example 4 of example 4 comparison, the mixed water solution of the 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution. By carrying out

spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 11 , the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern.

[0176] Consequently, the bore and tooth-space size of a hole pattern of about 0.24-micrometer size which were formed in the example 2 of manufacture are reduced as shown in Table 7, and as for the amount of contraction, a difference is accepted by water-soluble cross linking agent difference.

[0177]

[Table 7]

表 7

| 第2のレジスト材料 | ホールサイズ (μm) | | |
|---|-------------|------|------|
| | 比較例4 | 実施例4 | 実施例5 |
| 製造例2 (初期サイズ) | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| ポリビニルセーカル/KW3樹脂のみ | 0.23 | 0.21 | — |
| KW3+(N-メキシメチル)ジメキシエチレン尿素 (20wt%) | 0.15 | 0.11 | — |
| KW3+(N-メキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素 (20wt%) | 0.13 | 0.08 | — |
| ポリビニルアルコール+(N-メキシメチル)ヒドロキシメキシエチレン尿素 (20wt%) | 0.20 | 0.16 | — |
| KW3+N-メキシメチル尿素 (20wt%) | 0.18 | 0.15 | — |
| 1回目の処理:KW3+(N-メキシメチル)ジメキシエチレン尿素 (20wt%) | — | — | 0.11 |
| 2回目の処理:KW3+(N-メキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素 (20wt%) | — | — | — |

[0178] On the pattern processed and obtained with the KW3+ (N-methoxymethyl) dimethoxyethylene urea (20wt%) in the example 4 of example 5 comparison, as 2nd resist ingredient The mixed water solution of a KW3+ (N-methoxymethyl) hydroxy methoxy ethylene urea (20wt%) which is different in the example 4 of a comparison was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 120 degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution. By carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 1111 , the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern.

[0179] Consequently, by changing the ingredient of the 2nd resist used for the 1st processing and the 2nd processing shows that control of crosslinking reaction is possible.

[0180] On Si wafer with which the 1st resist pattern obtained in the example 3 of example of comparison 5 manufacture was formed, the mixed solution of the polyvinyl-acetal resin KW3 obtained in the example 5 of manufacture and an ethylene urea was used as the 2nd resist.

[0181] Dropping and after carrying out a spin coat, mixing BEKU (MB) was performed for the 2nd resist ingredient for 115 degrees C / 90 seconds for 105 degrees C / 90 seconds on three kinds of conditions for 125 degrees C / 90 seconds, and crosslinking reaction was performed.

[0182] Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in an isopropyl alcohol water solution. By carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 11 , the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern. The result of having measured the length of the obtained pattern size is shown in Table 8.

[0183] On the pattern obtained in the example 3 of example 6 manufacture, the mixed water solution of the 2nd resist ingredient was prebaked in 85 degrees C / 70 seconds, after carrying out a spin coat, dropping and, and the 2nd resist film was formed. Mixing BEKU (MB) was performed in 120

degrees C / 60 seconds, and crosslinking reaction was advanced. Dissolution removal was carried out by carrying out quiescence washing for 10 seconds, and washing the film non-constructing a bridge for 60 seconds with water further in a 10wt% isopropyl alcohol water solution. By carrying out spin desiccation furthermore and performing postbake in next 90 degrees C / 90 seconds, as shown in drawing 10, the 2nd resist bridge formation film was formed on the 1st resist pattern.

[0184] Consequently, with the resist pattern after bridge formation film formation, the size of the tooth space in the bore of a hole pattern and the Rhine pattern, and isolated remnants pattern of 0.20-micrometer size which were formed in the example 2 of manufacture is reduced, as shown in Table 8, and a difference is accepted with the amount of water-soluble cross linking agents, and reaction temperature. From this, this invention is understood that control of the resist pattern size by crosslinking reaction is possible, also when multiple-times processing is carried out using an electron beam resist (Table 8).

[0185]

[Table 8]

表 8

| 加熱温度 (°C) | ホールサイズ (μ m) | | ラインスペースサイズ (μ m) | | スペースサイズ (μ m) | |
|--------------|----------------------|------|--------------------------|------|-----------------------|------|
| | 比較例5 | 実施例6 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例5 | 実施例6 |
| 製造例3 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 105 | 0.17 | 0.15 | 0.15 | 0.12 | 0.16 | 0.12 |
| 115 | 0.14 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.12 | 0.08 |
| 125 | 0.11 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.09 | 0.05 |

[0186]

[Effect of the Invention] According to this invention, in detailed-izing of the separation pattern of a resist, and a hole pattern, the detailed pattern formation approach using the charge of detailed separation resist pattern formation material and it which make pattern formation exceeding a wavelength limitation possible is acquired.

[0187] Thereby, the diameter of a hole of a Hall system resist pattern can be reduced conventionally, and the separation width of face of a tooth-space system resist pattern can be reduced conventionally.

[0188] moreover, the tooth space by which detailed separation was carried out on the semi-conductor base material, using as a mask the detailed separation resist pattern which carried out in this way and was formed — or hole formation can be carried out.

[0189] Moreover, the semiconductor device which has the tooth space or hole by which detailed separation was carried out by such manufacture approach can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing of the mask pattern for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation invention.

[Drawing 2] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation invention.

[Drawing 3] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation invention.

[Drawing 4] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 1 implementation invention.

[Drawing 5] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 2 implementation invention.

[Drawing 6] It is a process flow Fig. for explaining the resist pattern formation approach of the gestalt 3 implementation invention.

[Drawing 7] It is the 1st resist pattern in the example 1 of manufacture.

[Drawing 8] It is the 1st resist pattern in the example 2 of manufacture.

[Drawing 9] It is the 1st resist pattern in the example 3 of manufacture.

[Drawing 10] It is the 2nd resist pattern in examples 1, 3, and 6.

[Drawing 11] It is the 2nd resist pattern in examples 2, 4, and 5.

[Description of Notations]

1 1st Resist, 1a 1st Resist Pattern, 2 2nd Resist, 2a The 2nd resist, 3 A semi-conductor substrate, 4 The bridge formation film, 4a Bridge formation film, 5 A mask, 6 Exposure, 11 The 1st resist, 11a The 1st resist pattern, 12 The 2nd resist, 12a The 2nd resist, 14 Bridge formation film, 21 The 1st resist, 21a The 1st resist pattern, 22 The 2nd resist, 22a The 2nd resist, 24 Bridge formation film, 24a The bridge formation film, 25 A coat, 45 A resist pattern, 46 A length measurement location, 51 Mask patterns 100 and 52 Mask patterns 200 and 53 Mask pattern 300.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-298356

(P2000-298356A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

| (51) Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | F I | | テ-マ-ト* (参考) |
|---------------------------|-------|-------|---------|-------|-----------------|
| G 0 3 F | 7/26 | 5 1 1 | G 0 3 F | 7/26 | 5 1 1 2 H 0 2 5 |
| | 7/004 | 5 0 1 | | 7/004 | 5 0 1 2 H 0 9 6 |
| | 7/032 | | | 7/032 | 5 F 0 4 6 |
| | 7/038 | 6 0 1 | | 7/038 | 6 0 1 |
| | 7/32 | | | 7/32 | |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-107299

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 591036505

菱電セミコンダクタシステムエンジニアリ
ング株式会社

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地

(72) 発明者 豊島 利之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料を用いた半導体装置の製造方法および半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 残渣の発生がなく、非常に微細なパターンの形成を実現するとともに、パターン形状および面内のサイズ均一性をさらに向上させる半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターン上に酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程、第1のレジストパターンからの酸の供給により第2のレジストに架橋膜を形成する工程、第2のレジストの非架橋部分を水溶液を用いて溶解剥離して第2のレジストパターンを形成する工程、この第2のレジストパターンを形成する工程を複数回繰り返す工程、さらにこの第2のレジストパターンをマスクとして半導体基材をエッチングする工程からなる方法により半導体装置を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程、前記第 1 のレジストパターン上に酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程、前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 2 のレジストの前記第 1 のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する工程、前記第 2 のレジストの非架橋部分を水あるいは水溶性有機溶媒の水溶液を用いて溶解剥離して第 2 のレジストパターンを形成する工程、この第 2 のレジストパターンを形成する工程を複数回繰り返す工程、さらにこの第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 のレジストパターンを形成する工程において、第 1 のレジストが、露光により酸を発生するレジスト、予め酸を含有するレジスト、あるいは加熱処理により酸を発生するレジストである請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記第 1 のレジストパターン中に発生した酸が、前記第 1 のレジストパターンを露光した際に、第 1 のレジスト中に含まれる感光剤または酸発生剤が分解することによって発生し、現像後、形成されたパターン界面近傍に残存するものであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記第 1 のレジストパターン中に発生した酸の供給が、前記第 1 のレジストをパターンニングする際に発生し、パターン側壁近傍部分に存在する酸を第 2 のレジスト中に拡散させることにより行われることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記第 2 のレジストが、1 種類または 2 種類以上の水溶性樹脂、2 種類以上の水溶性樹脂の共重合体、1 種類または 2 種類以上の水溶性架橋剤あるいはこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記水溶性樹脂が、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドのうちの 1 種類または 2 種類以上の混合物、あるいはこれらの塩を主成分とし、前記水溶性架橋剤が、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの 1 種類またはこれらの 2 種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記水溶性架橋剤が、メラミン、アルコキシメチレンメラミン、尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチ

レン尿素カルボン酸の 1 種類または 2 種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、またはポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物のいずれかであり、前記水溶性架橋剤が、メラミン誘導体、尿素誘導体、またはメラミン誘導体と尿素誘導体との混合物のいずれかであることを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記第 2 のレジストに用いる溶媒または第 2 のレジストの未架橋部分を溶解除去するための溶液が、純水、水溶性の有機溶媒を混合した水溶液、またはこれらに界面活性剤を混合した水溶液であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載の半導体装置の製造方法によって製造した半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際にパターンの分離サイズまたはホール開口サイズを縮小する微細分離レジストパターン用の材料と、それを用いた微細分離パターンの形成方法、さらにはこの微細分離レジストパターンを用いた半導体装置の製造方法、ならびにこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線および分離幅は非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。

【0003】そのため、微細パターンの形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。

【0004】そのため、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術の限界を超える微細なレジストパターンの形成方法として、特開平 6-250379 号公報、特開平 7-134422 号公報などの手法が提案されている。これらの手法は、第 1 のレジストと第 2 のレジストの樹脂成分の相互拡散を利用するものである。しかし、これらの方法では、第 2 のレジストとして、第 1 のレジストを溶解させうる有機溶媒に可溶なフォトレジスト材料を用いており、第 1 のレジストパターンを変形させるという問題がある。

【0005】また、第 2 のレジストを剥離する方法は、

第2のレジストを露光し、酸を発生させ、第2のレジストを溶解させる現像液（たとえば、テトラメチルアンモニウム水和物（以下、「TMAH」と略す）水溶液などのアルカリ性現像液、あるいはキシレンなど）を用いて第2のレジストを溶解除去している。しかし、第2のレジストの露光時に、下地である第1のレジストに対しても露光することになるために、可溶化することがある。可溶化された第1のレジストは、第2のレジストの溶解除去時に、第1のレジストが溶解される可能性が高く、プロセスとしてもマージンが小さく、さらに第2のレジストを除去する方法では、プロセスが煩雑になる。

【0006】また、第1のレジスト中に存在する酸による架橋反応を用いる手法も提案されている。しかし、第2のレジストとして用いる材料の反応性が低いために、第1のレジスト中に新たに酸を発生させる工程が必要であり、その場合、前述したように第1のレジストが第2のレジストの現像液に溶解するなどの可能性が高く、パターン形状が維持できないという問題がある。

【0007】また、第2のレジストとして、特開平6-250379号公報に記載のポリビニルアルコールを用いた場合には、下地である第1のレジストを溶解させる可能性は低い、その効果が小さいこと、処理後のパターン形状が悪いこと、また、水のみで現像を行うため、十分な洗浄が行われず、パターン上にシミなどの現像残渣が残りやすく、次工程であるエッチング時にパターン欠陥などを発生する問題が残る。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長の限界を超える微細なレジストパターンの形成は困難であった。また、波長限界を超えるパターン形成を可能とする手法も提案されているが、いくつかの問題が残っており、実際の半導体製造に適用することは難しい。

【0009】本発明は、分離パターン、ホールパターンの微細化において、波長限界を超えるパターン形成を可能とし、さらに残渣の発生が少ない微細分離レジストパターン形成を実現する材料を提供するとともに、これを用いた微細分離レジストパターン形成技術を提供するものである。

【0010】すでに、我々は、特開平10-73927号公報において、第2のレジストに用いる溶媒または第2レジストの未架橋部分を除去するリンス液に、水または水にアルコールなどの水溶性有機溶媒を混合した水溶液を用い、多段階で洗浄することにより、良好な形状のレジストパターンが得られ、残渣の発生がない簡便な手法を提案している。さらにこの方法は、水溶性材料を用いるため下地である第1のレジストを溶解することなく、また、第2レジスト材料に非常に反応性の高い新しい材料を見出したことにより、第1のレジストをパターンニングする際に発生して現像後のパターン界面に残存す

る微量な酸を利用可能となり、さらに第1のレジストに新たな酸発生を生じさせる処理工程を必要としないという効果を有している。

【0011】しかし、この提案手法は、1回の架橋膜形成処理で微細パターンを形成する手法であるため、非常に微細なサイズのパターンを形成する場合、架橋剤濃度の増加または加熱処理温度の上昇などの手法を用いる必要があった。これらの場合、寸法精度の低下、あるいはリンス残渣が残りやすくなるなどの問題があった。

【0012】そこで、これらの問題を解消するために、架橋膜の形成工程を複数回にわけて処理することによって、残渣の発生をなくし、非常に微細なパターンの形成を実現するとともに、パターン形状、面内のサイズ均一性をさらに向上させた非常に有効な手法を提供するものである。

【0013】さらには、これらの微細分離レジストパターン形成技術を用いた半導体装置の製造方法を提供するものであり、またこの製造方法によって製造した半導体装置を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1にかかわる発明は、第1のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成する工程、前記第1のレジストパターン上に酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程、前記第1のレジストパターンからの酸の供給により前記第2のレジストの前記第1のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する工程、前記第2のレジストの非架橋部分を水あるいは水溶性有機溶媒の水溶液を用いて溶解剥離して第2のレジストパターンを形成する工程、この第2のレジストパターンを形成する工程を複数回繰り返す工程、さらにこの第2のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0015】請求項2にかかわる発明は、前記第1のレジストパターンを形成する工程において、第1のレジストが、露光により酸を発生するレジスト、予め酸を含有するレジスト、あるいは加熱処理により酸を発生するレジストである請求項1記載の半導体装置の製造方法である。

【0016】請求項3にかかわる発明は、前記第1のレジストパターン中に発生した酸が、前記第1のレジストパターンを露光した際に、第1のレジスト中に含まれる感光剤または酸発生剤が分解することによって発生し、現像後、形成されたパターン界面近傍に残存し、新たに酸を発生させる処理が必要ないことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法である。

【0017】請求項4にかかわる発明は、前記第1のレジストパターン中に発生した酸の供給が、前記第1のレジストをパターンニングする際に発生し、パターン側壁近

傍部分に存在する酸を第2のレジスト中に拡散させることにより行われることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法である。

【0018】請求項5にかかわる発明は、前記第2のレジストが、1種類または2種類以上の水溶性樹脂、2種類以上の水溶性樹脂の共重合体、1種類または2種類以上の水溶性架橋剤あるいはこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法である。

【0019】請求項6にかかわる発明は、前記水溶性樹脂が、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドのうちの1種類または2種類以上の混合物、あるいはこれらの塩を主成分とし、前記水溶性架橋剤が、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの1種類またはこれらの2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法である。

【0020】請求項7にかかわる発明は、前記水溶性架橋剤が、メラミン、アルコキシメチレンメラミン、尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸の1種類またはこれらの2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法である。

【0021】請求項8にかかわる発明は、前記水溶性樹脂が、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、またはポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物のいずれかであり、前記水溶性架橋剤が、メラミン誘導体、尿素誘導体、またはメラミン誘導体と尿素誘導体との混合物のいずれかであることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法である。

【0022】請求項9にかかわる発明は、前記第2のレジストに用いる溶媒または第2のレジストの未架橋部分を溶解除去するための溶液が、純水、水溶性の有機溶媒を混合した水溶液、またはこれらに界面活性剤を混合した水溶液であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法である。

【0023】請求項10にかかわる発明は、請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の半導体装置の製造方法によって製造した半導体装置である。

【0024】

【発明の実施の形態】実施の形態1

図1は、本発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図である。図1(a)は微細ホールのマスクパターン10

0、図1(b)は微細スペースのマスクパターン200、図1(c)は、孤立の残しのパターン300を示す。図2および図3は、本発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。

【0025】まず、図1および図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。なお、ここではわかりやすくするためにポジ型レジストパターンを用いて説明するが、本発明はネガ型レジストパターンに対しても有効である。

【0026】第1のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成する工程図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウェハ)3に、適当な加熱処理により内部から酸を供給する第1のフォトレジスト1を塗布する(たとえば、厚さ0.7~1.0μm程度)。

【0027】この第1のフォトレジスト1は、半導体基板3上にスピンコートなどにより塗布し、プリベーク(70~110℃で1分程度の熱処理)を施して第1のレジスト中の溶剤を蒸発させる。

【0028】つぎに、第1のレジストパターンを形成するために、g線、i線、またはDeep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなど、適用した第1のレジストの感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用いて投影露光する。

【0029】ここで用いる第1のフォトレジストは、とくに限定されるものではなく、加熱処理または光などの照射によりレジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジスト、さらには予め酸を含有するレジストであればよい。また、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでも用いることができる。

【0030】光などの照射によりレジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストとしては、たとえばg線、i線、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなどの照射により酸の発生が生じるレジストがあげられる。第1のレジストとしては、たとえばノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどがあげられる。

【0031】さらに、第1のレジストとしては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、露光により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、とくに限定されることはない。化学増幅型レジストとしては、たとえばポリヒドロキシスチレン樹脂とオニウム塩系の酸発生剤から構成されるポジ型レジストなどがあげられる。

【0032】予め酸を含有するレジストとしては、一般的にエキシマ用またはEB露光で用いられる化学増幅型

レジスト、あるいはノボラック型のi線レジストなどに、あらかじめ酸を含ませるものであり、混合する酸としては、カルボン酸などの低分子の有機酸が好適である。

【0033】第1のレジストの露光を行った後、必要に応じて、露光後加熱（以下、「PEB」と略す）を行い（たとえば、PEB温度：50～130℃）、フォトリソの解像度を向上させる。つぎに、TMAHなどの0.05～3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2（b）は、こうして形成された第1のレジスト1のレジストパターン1aを示す。

【0034】現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングベークを行うこともできる。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、用いる第1のレジストまたは第2のレジスト材料にあわせて、適切な温度に設定することが望ましいが、通常、ベーク温度60～120℃で60秒程度であることが好ましい。レジストパターンの界面には、微量な酸が残存している。

【0035】以上は、酸を発生するレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。なお、レジストパターン中の酸濃度を増加させる場合には、第1レジストパターンを形成後、第1レジストパターン中に酸を発生させるために、第1レジスト中の吸収波長に合わせて、露光する、あるいは酸を発生させる代わりに、加熱処理により酸の発生を行う。

【0036】前記第1のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程

図2（c）に示すように、半導体基板1上に、酸の存在により架橋する架橋成分を含み、第1のレジスト1を溶解しない水または水に水溶性の有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）を加えた混合溶液に溶解された第2のレジスト2を塗布する。

【0037】第2のレジストの塗布方法は、第1のレジストパターン上に均一に塗布可能であれば、とくに限定されるものではなく、スプレーによる塗布または第2のレジスト溶液中に浸漬（ディッピング）することにより塗布することも可能である。

【0038】第2のレジスト2の塗布後、必要に応じてこれをブリベークし（たとえば85℃、60秒程度）、第2のレジスト層を形成する。第1のレジストを溶解しないため、第1のレジスト形状を保持したまま第2レジスト層を形成することが可能である。

【0039】前記第1のレジストパターンからの酸の供給により前記第2のレジストの前記第1のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する工程

図2（d）に示すように、半導体基板1に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト2とを加熱処理（ミキシングベーク、以下必

要に応じ「MB」と略す。）し、第1のレジストパターン1aからの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1との界面において、架橋反応を発生させる。この場合のMB温度/時間は、たとえば85～150℃/60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件を設定すればよい。

【0040】前記第2のレジストの非架橋部分を水あるいは水溶性有機溶媒の水溶液を用いて溶解剥離して第2のレジストパターンを形成する工程

図2（e）に示すように、第1のレジストを溶解しない水と水溶性有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）の混合溶液で洗浄したのちに、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト2を剥離し、架橋膜4を第1のレジストを被覆するように形成する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小、あるいは孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0041】水に対するイソプロパノールの濃度は、1～30wt%程度の範囲で設定すればよく、第1のレジストを溶解しない範囲で、かつ第2のレジストの未架橋部分を充分溶解する範囲とすればよい。水に混合する他の水溶性有機溶媒を混合する場合にも同様である。

【0042】この第2のレジストパターンを形成する工程を複数回繰り返す工程

さらに、図2（f）に示すように、半導体基板1上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第1のレジスト1を溶解しない水または水溶性有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）を加えた混合溶液に溶解された第2のレジスト2aを塗布する。

【0043】第2のレジストの塗布方法は、第1のレジストパターン上に均一に塗布可能であれば、とくに限定されるものではなく、スプレーによる塗布、または第2のレジスト溶液中に浸漬（ディッピング）することにより塗布することも可能である。

【0044】第2のレジスト2aの塗布後、必要に応じてこれをブリベークし（たとえば、85℃、60秒程度）、第2のレジスト層を形成する。

【0045】図2（g）に示すように、半導体基板1に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト2aとを加熱処理（MB）し、第1のレジストパターン1aおよび架橋膜4からの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2a中へ供給し、第2のレジストの架橋膜4と第2のレジストパターン2aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のMB温度/時間は、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより最適な条件を設定すればよいが、85～150℃/60～120秒であることが好ましい。

【0046】図2（h）に示すように、第1のレジスト

を溶解しない水と水溶性有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）の混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト2aを剥離し、架橋膜4aを第1のレジストを被覆するように形成する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0047】水に対するイソプロパノールの濃度は、1～30wt%程度の範囲で設定すればよく、第1のレジストを溶解しない範囲で、かつ第2のレジストの未架橋部分を充分溶解する範囲とすればよい。水に混合する他の水溶性有機溶媒を混合する場合にも同様である。

【0048】さらに、(f)～(h)の処理を繰り返すことにより、第1のレジストパターン上に架橋膜を形成することが可能となり、必要とされる寸法が得られるまで繰り返すことができる。また、同じ架橋膜の厚みを得る場合にもプロセスの工程数増が許容される範囲で、処理を複数回に分けることにより、寸法精度の架橋膜の厚みを実現することが可能となる。

【0049】この第2のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程
このようにしてえられたレジストパターンをマスクとして半導体基材をエッチングして、半導体を製造することができる。

【0050】以上、図2を参照して説明した微細レジストパターン形成方法では、第1のレジストパターン1a上に第2のレジスト層2を形成した後に、レジストパターン1aのパターン側面、あるいは側面と上面の界面付近に残存する微量な酸を適当な加熱処理により第1のレジストパターン中から、第2のレジスト2へ拡散する方法について説明した。

【0051】なお、第2のレジストを塗布し、架橋膜を形成する処理工程について、複数回処理する場合には、それぞれの処理条件は、同じであっても異なる処理条件を用いても良く、また、用いる第2のレジストの材料についても同じ物を用いても異なる材料を用いても良く、必要な架橋膜の厚みあるいは、下地レジストに最適な組み合わせを選択すればよい。

【0052】つぎに、加熱処理に代わって、あるいは、加熱処理に先立って、露光により酸を発生させ、拡散する方法について説明する。

【0053】図3は、この場合の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図3(a)～(c)の工程は、図2(a)～(c)と同様であるから、説明を省略する。

【0054】この場合に、第1のレジスト1としては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅レジストの適用も可能である。化学増幅レジストでは、光や電子線、X線などによる酸触媒の生成反応が起こり、生成した酸の触媒により引き起こされる増幅反応を利用する。

【0055】前記第1のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程

つぎに図3(c)で示される第2のレジスト層を形成した後、図3(d)に示すように、再度Hgランプのg線またはi線またはKrFエキシマレーザなどの紫外線（露光6）で半導体基板を全面露光し、第1のレジスト1a中に酸を発生させ、これにより図3(e)に示すように、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋膜4を形成する。

【0056】この時の露光に用いる光源は、第1のレジストの感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマ、ArFエキシマ、電子線（EB）、X線などなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であればとくに限定されるものではなく、用いた第1のレジストの感光波長に応じた光源と露光量を用いて露光すればよい。

【0057】このように、図3では、第2レジスト2の塗布後に露光し、第1レジストパターン1a中に酸を発生させるものである。第1のレジストパターン1を、第2のレジスト2に覆われた状態で露光するため、第1のレジストパターン1a中で発生する酸の量を露光量の調整により、広い範囲で正確に制御できるため、架橋膜4の膜厚が精度良く制御できる。

【0058】前記第1のレジストパターンからの酸の供給により前記第2のレジストの前記第1のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する工程

必要に応じて、半導体基板1を加熱処理（ミキシングベーク）し、第1のレジストパターン1aからの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1との界面において、架橋反応を促進させる。この場合のMB温度/時間は、たとえば、60～130℃/60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件を設定すればよい。

【0059】このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋膜4が、第1のレジストパターン1aを被覆するように第2のレジスト2の中に形成される。

【0060】図3(f)の工程は、図2(e)と同様である。以上の処理により、ホール内径またはラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンを面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0061】この第2のレジストパターンを形成する工程を複数回繰り返す工程

図3(g)に示すように、半導体基板1上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、図1のレジスト1を溶解しない水または水溶性の有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）を加えた混合溶液に溶解された第2のレジスト2aを塗布する。

【0062】第2のレジストの塗布方法は、第1のレジストパターン上に均一に塗布可能であれば、とくに限定されるものではなく、スプレーによる塗布または第2のレジスト溶液中に浸漬（ディッピング）することにより塗布することも可能である。

【0063】第2のレジスト22の塗布後、必要に応じてこれをブリークし（たとえば、85℃、60秒程度）、第2のレジスト層を形成する。

【0064】図3（h）に示すように、半導体基板1に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト2aとを加熱処理（ミキシングベーク）し、第1のレジストパターン1aおよび架橋膜4からの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2a中へ供給し、第2のレジストの架橋膜4と第2のレジスト2aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のMB温度／時間は、たとえば、85～150℃／60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件を設定すればよい。

【0065】図3（i）に示すように、第1のレジストを溶解しない水と水溶性有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）の混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト2aを剥離することによって、架橋膜4aを第1のレジストを被覆するように形成する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0066】水に対するイソプロパノールの濃度は、1～30wt%程度の範囲で設定すればよく、第1のレジストを溶解しない範囲で、かつ第2のレジストの未架橋部分を充分溶解する範囲とすればよい。水に混合する他の水溶性有機溶媒を混合する場合にも同様である。

【0067】さらに、（g）～（i）の処理を繰り返すことにより、第1のレジストパターン上に架橋膜を形成することが可能となり、必要とされる寸法が得られるま

で繰り返すことができる。また、同じ架橋膜の厚みを得る場合にもプロセスの工程数増が許容される範囲で、処理を複数回に分けることにより、寸法精度の架橋膜の厚みを実現することが可能となる。

【0068】なお、図3を参照して説明した方法のように、露光により第1のレジストパターン1a中に酸成分を発生させる工程は、適用する第1のレジスト1と第2レジスト2の反応性が低い場合、あるいは、必要とする架橋膜の厚みが比較的厚い場合、または、架橋反応を均一化する場合にとくに適する。

【0069】ここで、第2のレジストに用いられる材料について説明する。

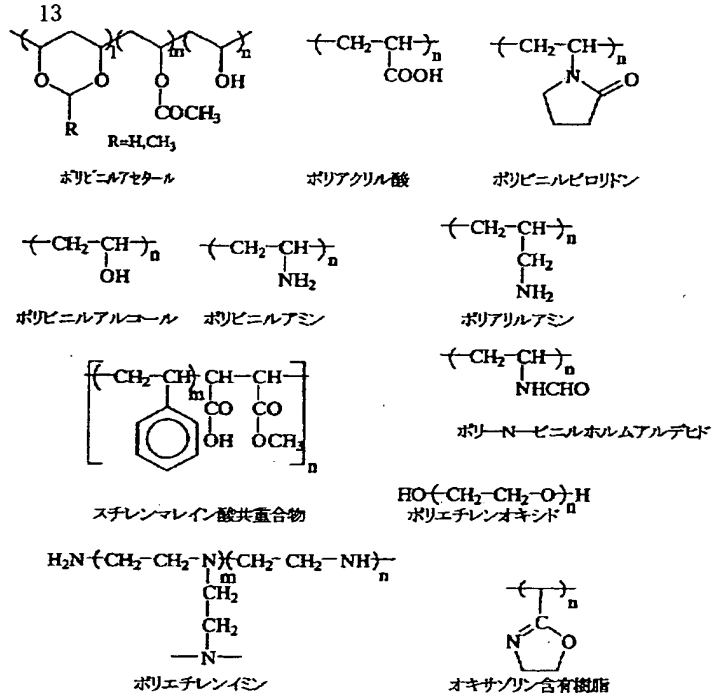
【0070】第2のレジストとしては、1種類または2種類以上の架橋性の水溶性樹脂、1種類または2種類以上の水溶性架橋剤、または、これらの混合物が用いられる。

【0071】第2のレジストとして混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第1のレジスト材料、あるいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すればよく、とくに限定されるものではない。

【0072】第2のレジストに用いられる水溶性樹脂としては、以下に示すようなポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、オキサゾリン含有水溶性樹脂、水性ウレタン樹脂、ポリアリルアミン樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリビニルアミン樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性エポキシ樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体などがあげられる。また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる、あるいは、架橋反応が生じないか、低い場合には、水溶性架橋剤との混合が可能であればとくに限定されない。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0073】

【化1】



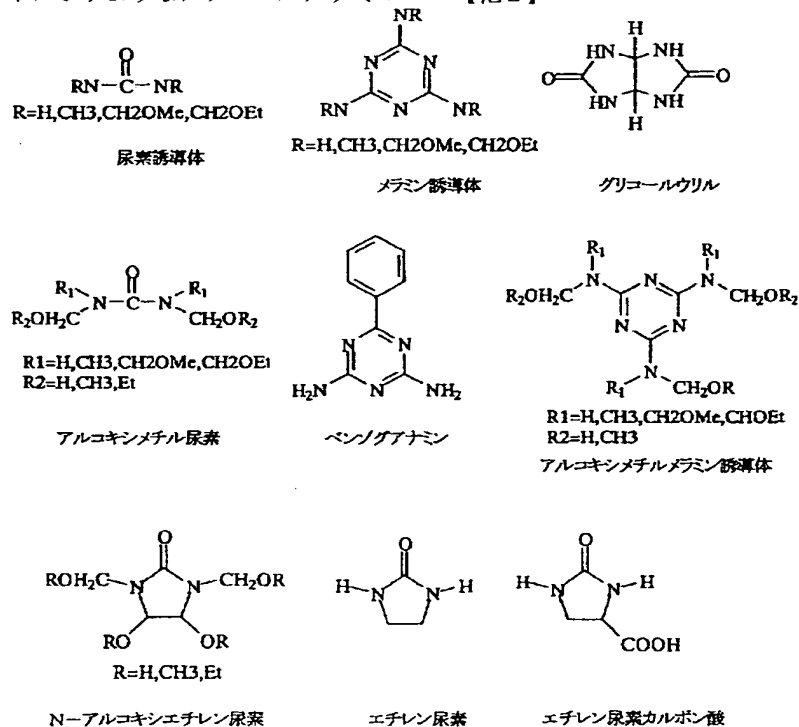
【0074】これらの水溶性樹脂は、1種類あるいは2種類以上の混合物として用いてもよく、下地レジストとの反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いてもよい。

【0075】第2のレジストに用いることができる水溶性架橋剤としては、以下に示すようなメチロールメラミン*

20*ン、メトキシメチロールメラミンなどのメラミン系架橋剤、メトキシメチロール尿素、エチレン尿素などの尿素系架橋剤、イソシアネート、ペンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが有効であるが、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であればとくに限定されるものではない。

【0076】

【化2】



【0077】さらに第2のレジストに用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、前記水溶性樹脂の単独

あるいは混合物に、前記水溶性架橋剤の単独または混合物を、相互に混合して用いることも有効である。

【0078】第2のレジストとしては、たとえば水溶性樹脂としてポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合したものなどがあげられる。この場合、相互溶解性が高いため、混合溶液の保存安定性に優れる。

【0079】なお、第2のレジストに適用される材料は、水溶性または第1のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であればとくに限定されるものではない。

【0080】なお、これらの材料は、第1のレジストパターン1aのパターン界面付近に残存する微量な酸に対して十分な反応性を持つため、第1のレジストパターン1aへの再露光による酸発生を行わず、加熱処理だけで架橋反応を実現できることは先に説明したとおりである。この場合、第2のレジスト2として、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（たとえば、85～150℃）を行うことが望ましい。

【0081】この場合、たとえば、第2のレジストとして、ポリビニルアセタール樹脂に、エチレン尿素、ポリビニルアルコールとエチレン尿素、あるいは、これらを適当な割合で混合した水溶性材料組成物を用いることが有効である。

【0082】第1のレジストと第2のレジストとの架橋反応の制御は、第1のレジストパターン1a上に形成される架橋膜4の厚みを制御することが重要である。架橋反応の制御は、適用する第1のレジストと第2のレジストとの反応性、第1のレジストパターン1aの形状、必要とする架橋反応層4の厚みなどに応じて、最適化することが望ましい。

【0083】第1のレジストと第2のレジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第2のレジスト材料の組成を調整する手法がある。

【0084】架橋反応のプロセス的な制御手法としては、(1)第1のレジストパターンへの露光量を調整する方法、(2)MB（ミキシングベーク）温度、処理時間を調整する方法などの手法が有効である。とくに、加熱して架橋する時間を調整することにより、架橋膜の厚みを制御することが可能であり、非常に反応制御性の高い手法である。

【0085】また、第2のレジストに用いる材料組成の面からは、(3)適当な2種類以上の水溶性樹脂を混合し、その混合比を調節することにより、第1のレジストとの反応量を調整する方法、(4)水溶性樹脂に、適当な水溶性架橋剤を混合し、その混合比を調整することにより、第1のレジストとの反応量を調整する方法などの手法が有効である。

【0086】しかしながら、これらの架橋反応の制御は、一元的に決定されるものではなく、(1)第2のレ

ジスト材料と適用する第1のレジスト材料との反応性、

(2)第1のレジストパターンの形状と膜厚、(3)必要とする架橋剤層の膜厚、(4)使用可能な露光条件または加熱処理（MB）条件、(5)塗布条件などのさまざまな条件を勘案して決定する必要がある。

【0087】とくに、第1のレジストと第2のレジストとの反応性は、第1のレジスト材料の組成により影響を受けることがわかっており、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第2のレジスト材料組成物を最適化することが望ましい。

【0088】したがって、第2のレジストに用いられる水溶性材料の種類とその組成比は、とくに限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて、最適化する。

【0089】なお、第2のレジスト材料に、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコールなどの可塑剤を添加剤として加えてもよい。また、第2のレジスト材料に関して、成膜性向上を目的として、たとえばフロラード（3M（株）製）、ノニポール（三洋化成（株）製）などの水溶性界面活性剤を添加剤として加えてもよい。

【0090】つぎに、第2のレジストに用いられる溶媒について説明する。

【0091】第2のレジストの用いる溶媒には、第1レジストのパターンを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であるが、これを満たす溶媒であればとくに限定されるものではない。

【0092】たとえば、第2のレジストの溶媒としては、水（純水）、または水とIPAなどのアルコール系溶媒、あるいはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の単独、あるいは混合溶液を用いればよい。

【0093】水に混合する溶媒としては、水溶性であれば、とくに限定されるものではなく、たとえばエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトンなどを用いることが可能であり、第2のレジスト用いる材料の溶解性に合わせて、第1のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すればよい。

【0094】以上の例では、半導体基板1の全面で微細レジストパターンを形成する方法について説明したが、つぎに、半導体基板1の所望領域のみ選択的に微細レジストパターンを形成する方法について説明する。

【0095】図4は、この場合の製造方法のプロセスフロー図である。図4(a)～(c)の工程は、図3(a)～(c)と同様である。

【0096】前記第1のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程

図4(c)のように、第2のレジスト層2を形成した後、図4(d)に示すように、半導体基板3の一部を遮

光板 5 で遮光し、選択された領域に対して、再度 Hg ランプの g 線または i 線あるいは KrF エキシマ、ArF エキシマなどレジストの吸収波長に応じた光で露光し、第 1 のレジストパターン 1 a 中に酸を発生させる。これにより、図 4 (e) に示すように、露光された部分において、第 1 のレジスト 1 a に接する第 2 のレジスト 2 の界面に架橋膜 4 を形成する。

【0097】その後の図 4 (f) ~ (i) の工程は、図 3 (f) ~ (i) の工程と同様であるので、説明は省略する。

【0098】このようにして、図 4 (i) に示すように、半導体基板 3 の選択された領域では、第 1 のレジストパターン 1 a 上に架橋膜 4 および 4 a を形成し、その他の領域では第 1 のレジストパターン 1 a 上に架橋膜を形成しないようにすることが可能である。

【0099】このような形成方法によれば、適当な露光マスクを用いることにより、半導体基板 1 上で選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、第 2 のレジストパターンが第 1 のレジストパターンとの境界部分において、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは微細スペースを形成することができる。

【0100】以上、半導体基板 3 上に微細分離レジストパターンを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板 3 上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に、またはポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもできる。

【0101】このように、本発明の微細分離レジストパターンの形成は、とくに下地膜に制限されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0102】本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングし、下地薄膜に微細スペースあるいは、微細ホールを形成して、半導体装置を製造するものである。

【0103】実施の形態 2

図 5 は、この発明の実施の形態 2 の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図 1 および図 5 を参照して、この実施の形態 2 の微細分離パターンの形成方法およびこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0104】第 1 のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程

図 5 (a) に示すように、半導体基板 3 に、内部に若干の酸性物質を含有する第 1 のフォトレジスト 1 1 を塗布

する。第 1 のフォトレジストはプリベーク (70 ~ 100℃で 1 分程度の熱処理) を施した後、たとえば、KrF エキシマレーザを用い、図 1 のようなパターンを含むマスクを用い投影露光する (図 5 では省略)。図 5

(b) はこうして形成された第 1 のレジストのパターン 1 1 a を示す。

【0105】ここで用いる第 1 のレジスト 1 1 の材料としては、実施の形態 1 で説明したものが有効に用いられる。また、第 1 のレジスト 1 1 に含まれる酸としては、具体的には、カルボン酸系の低分子酸などが好適である。

【0106】この後、必要に応じて、PEB 温度 (10 ~ 130℃) で熱処理し、フォトレジストの解像度を向上させた後、TMAH の約 2.38% 希釈水溶液を用いて現像する。

【0107】この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する必要がある。以上は、酸を含むレジスト 1 1 を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0108】前記第 1 のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程

図 5 (b) のパターン形成後、図 5 (c) に示すように、半導体基板 (ウェハ) 3 上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第 1 のレジスト 1 1 を溶解しない溶剤に溶かされた第 2 のレジスト 1 2 を塗布する。

【0109】ここで用いる第 2 のレジスト 1 2 の材料およびその溶媒は、実施の形態 1 で述べたものと同様のものが適用でき、また有効である。

【0110】第 2 のレジスト 1 2 の塗布後、必要に応じこれをプリベークする。この熱処理は後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定することが望ましい。

【0111】前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 2 のレジストの前記第 1 のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する工程

図 5 (d) に示すように、半導体基板 3 を熱処理 (60 ~ 130℃) し、第 1 のレジスト 1 1 a に含まれる若干の酸性物質からの酸の供給により、第 2 のレジスト 1 2 の第 1 のレジスト 1 1 a との界面で架橋反応を起こさせる。これにより、第 1 のレジスト 1 1 a を被覆するように架橋反応を起こした架橋膜 1 4 が第 2 のレジスト 1 2 中に形成される。

【0112】前記第 2 のレジストの非架橋部分を水あるいは水溶性有機溶媒の水溶液を用いて溶解剥離して第 2 のレジストパターンを形成する工程

図 5 (e) に示すように、第 1 のレジストを溶解しない水と水溶性の有機溶媒 (たとえば、イソプロパノール)

の混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト12を剥離する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0113】この第2のレジストパターンを形成する工程を複数回繰り返す工程

さらに、図5(f)に示すように、半導体基板1上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第1のレジスト1を溶解しない水あるいは水に水溶性の有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）を加えた混合溶液に溶解された第2のレジスト12aを塗布する。

【0114】第2のレジストの塗布方法は、第1のレジストパターン上に均一に塗布可能であれば、とくに限定されるものではなく、スプレーによる塗布または第2のレジスト溶液中に浸漬（ディッピング）することにより塗布することも可能である。

【0115】第2のレジスト12aの塗布後、必要に応じてこれをブリベークし（たとえば、85℃、60秒程度）、第2のレジスト層2aを形成する。

【0116】図5(g)に示すように、半導体基板1に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト12aとを加熱処理（ミキシングベーク）し、第1のレジストパターン11aおよび架橋膜14からの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト12a中へ供給し、第2のレジストの架橋膜14と第2のレジスト2aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のMB温度/時間は、たとえば、85～150℃/60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件を設定すればよい。

【0117】つぎに、図5(h)に示すように、第1のレジストを溶解しない水と水溶性の有機溶媒（たとえば、イソプロパノール）の混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト12aを剥離することによって、架橋膜14aを第1のレジストを被覆するように形成する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0118】水に対するイソプロパノールの濃度は、1～30wt%程度の範囲で設定すればよく、第1のレジストを溶解しない範囲で、かつ第2のレジストの未架橋部分を充分溶解する範囲とすればよい。水に混合する他の水溶性有機溶媒を混合する場合にも同様である。

【0119】さらに、(f)～(h)の処理を繰り返すことにより、第1のレジストパターン上に架橋膜を形成することが可能となり、必要とされる寸法が得られるまで繰り返すことができる。また、同じ架橋膜の厚みを得る場合にもプロセスの工程数増が許容される範囲で、処

理を複数回に分けることにより、良好な寸法精度で架橋膜を実現することが可能となる。

【0120】以上のように、この実施の形態2における第1のレジスト11は、露光によって酸を発生させる必要が無く、レジスト膜11自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させるようにしている。この第1のレジスト11に含まれる酸としては、カルボン酸系の低分子酸などが好適であるが、レジスト11に混合させることが可能であればとくに限定はされない。

【0121】また、この微細分離レジストパターンを、各種の半導体基材上に形成し、これをマスクとして、半導体基材上に微細な分離スペースあるいは微細なホールなどを形成できることは、先に述べた実施の形態1と同様である。

【0122】実施の形態3

図6は、この発明の実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1および図6を参照してこの実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法およびこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0123】第1のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成する工程

図6(a)に示すように、半導体基板3に、第1のフォトレジスト21を塗布する。第1のレジスト21にブリベーク(70～100℃で1分程度の熱処理)を施した後、第1のレジスト21の感光波長に応じて、たとえば、g線、またはi線、あるいはKrFエキシマレーザを用い、図1の様なパターンを含むマスクを用いて投影露光する(図6中では図示を省略している)。

【0124】必要に応じて、PEB温度(10～130℃)で熱処理しフォトレジストの解像度向上させた後、TMAHの約2.0%希釈水溶液を用い現像する。図6(b)は、こうして形成された第1のレジストのパターン21aを示す。

【0125】この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する必要がある。以上は、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0126】前記第1のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程

つぎに、図6(b)のパターン形成後、図6(c)に示すように、半導体基板(ウェハ)3を酸性溶液で浸漬処理する。その処理方法は、通常のパドル現象の方式でよい。また、酸性溶液のベーパーライズ(吹き付け)で行ってもよい。また、この場合の酸性溶液は、有機酸、無機酸のいずれでもよい。たとえば、低濃度の酢酸が好適な例としてあげられる。

【0127】この工程において、酸が第1のレジストのパターン21aの界面近傍に染み込み、酸を含む薄い被膜25が形成される。この後、必要に応じて純水を用いてリンスする(図6(d))。

【0128】前記第1のレジストパターンからの酸の供給により前記第2のレジストの前記第1のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する工程

図6(e)に示すように、第1のレジストパターン21の上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第1のレジスト21を溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト22を塗布する。

【0129】ここで用いる第2のレジストの構成およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同等なものが有効に用いられる。第2のレジスト22の塗布後、必要に応じて、第2のレジスト22をプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する。

【0130】つぎに、図6(f)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~130℃)して架橋ベークを行い、第1のレジスト21aからの酸の供給で第2のレジストの22のレジスト21の第1のレジスト21aとの界面で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジスト21を被覆するように架橋反応を起こした架橋膜24が第2のレジスト22中に形成される。

【0131】前記第2のレジストの非架橋部分を水あるいは水溶性有機溶媒の水溶液を用いて溶解剥離して第2のレジストパターンを形成する工程

図6(g)に示すように、第1のレジストを溶解しない水と水溶性有機溶媒(たとえば、イソプロパノール)の混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト22を剥離する。以上の処理により、ホール内径または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0132】この第2のレジストパターンを形成する工程を複数回繰り返す工程

さらに、図6(h)~(j)に示す処理を行うことにより、寸法精度の良好なパターンが得られるが、この処理は図5(f)~(h)に示す処理と同じであるため、詳細な説明は省略する。

【0133】以上のように、この実施の形態3によれば、露光処理により、第1のレジストに酸を発生させる工程を必要とせず、第1のレジストパターン21a上に第2のレジスト22を成膜する前に、酸性液体による表面処理を施し、熱処理により酸を拡散させて架橋するようにするものである。

【0134】また、このようにして形成した微細分離レジストパターンを、各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースまたは微細ホールなどを形成して半導体装置を製造するこ

とは、前記実施の形態1および2と同様である。

【0135】

【実施例】製造例1

第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として2-ヘプタノンを用いたi線レジスト(住友化学工業(株)製)を用いてレジストパターンを形成した。

【0136】前記レジストをSiウエハ上に滴下、回転塗布により膜厚約0.8μmとなるように成膜した。つぎに85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、i線縮小投影露光装置を用い、図1に示すようなマスクで露光した。つぎに、120℃/70秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(東京応化(株)製、NMD3)を用いて現像を行い、図7に示すような分離サイズを持つレジストパターンを得た。

【0137】得られたパターンのホールサイズ、スペースサイズは、それぞれ0.35μmであった。また、ホールサイズについて、8インチウエハ面内の15点を測長した結果、その寸法精度は、レンジで±0.035μmであった。

【0138】製造例2

第1のレジストとして、化学増幅型エキシマレジスト(東京応化株式会社製)を用い、レジストパターンを形成した。

【0139】前記レジストをSiウエハ上に滴下、回転塗布により膜厚約0.8μmとなるように成膜した。つぎに90℃/90秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrFエキシマ縮小投影露光装置を用いて、図1に示すようなマスクで露光した。つぎに、100℃/90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(東京応化株式会社製、NMD-W)を用いて現像を行い、図8に示すようなレジストパターンを得た。

【0140】得られたパターンのホールサイズ、スペースサイズは、それぞれ0.24μmであった。また、ホールサイズについて、8インチウエハ面内の15点を測長した結果、その寸法精度はレンジで±0.025μmであった。

【0141】製造例3

第1のレジストとして、t-Boc化ポリヒドロキシシチレンと酸発生剤から構成されるの化学増幅型レジスト(菱電化成社製、MELKER, J. Vac. Sci. Technol., B 11(6)2773, (1993))を用い、レジストパターンを形成した。

【0142】前記レジストをSiウエハ上に滴下、回転塗布により膜厚約0.52μmとなるように成膜した。つぎに、120℃/180秒でベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、このレジスト上に、帯電防止膜としてエスペイサー(昭和電工社製、ESP-

100)を同様にして回転塗布した後、80℃/120秒でベークを行った。つぎに、EB描画装置を用いて、 $17.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で描画を行った。

【0143】つぎに、80℃/120秒でPEBを行ったのち、純水を用いて帯電防止膜を剥離、続くTMAHアルカリ現像液（東京応化社製、NMD-W）を用いてレジストパターンの現像を行った。その結果、図9に示すような約0.2μmのEBレジストパターンを得た。

【0144】製造例4

1Lメスフラスコを用い、第2のレジスト材料としてポリビニルアセタール樹脂（エスレックKW3およびKW1、積水化学（株）製）、ポリビニルアルコール樹脂、オキサゾリン含有水溶性樹脂（日本触媒（株）製 エポクロスWS500）の20wt%水溶液のそれぞれ100gに純水100gを加え、室温で6時間攪拌混合し、それぞれの10wt%水溶液を得た。

【0145】さらに、メトキシメチロールメラミン（三井サイナミド社製・サイメル370）、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿

【0146】製造例5

第2のレジスト材料として、製造例4で得たポリビニルアセタール/KW3の10wt%水溶液200gとメトキシメチロールメラミン、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿

【0147】比較例1

製造例1で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウエハ上に、第2のレジスト材料として、製造例5で得たKW3とメトキシメチロールメラミンの混合水溶液を滴下してスピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。120℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。つぎに、非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピ乾燥、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0148】この場合、架橋剤の混合量を変えることにより、第1のレジスト上に形成される架橋膜の厚みを制御することが可能である（表1）。さらに、8インチウエハ面内の15点でホールサイズを測長した結果、その寸法精度は、 $\pm 0.035\mu\text{m}$ であった（表2）。

【0149】実施例1

製造例1で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウエハ上に、第2のレジスト材料として、製造例5で得たKW3とメトキシメチロールメラミンの混合水溶液を滴下、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。110℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。つぎに、非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去して、スピ乾燥、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0150】得られたパターン上に、第2のレジスト材料として、製造例5で得たKW3とメトキシメチロールメラミンの混合水溶液を滴下、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。110℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピ乾燥、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図10に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0151】この場合、架橋剤の混合量を変えることにより、第1のレジスト上に形成される架橋膜の厚みを制御することが可能である（表1）。また、比較例1に比べて架橋膜の厚みは、2回処理することによりさらに厚く形成することが可能であることがわかる。

【0152】1回処理の場合には、第2のレジスト材料として架橋剤濃度が20wt%の溶液を用いて、0.27μmサイズのホールパターンが得られるのに対し、2回処理では、架橋剤濃度10wt%の溶液を用い、1回処理よりも低い加熱温度で同じサイズのホールパターンが得られることがわかる。さらに、8インチウエハ面内15点でホールサイズを測長した結果、その寸法精度は、 $\pm 0.025\mu\text{m}$ であり（表2）、複数回処理した場合には、得られるパターンの寸法精度が向上することがわかる。

【0153】

【表1】

表 1

| メラミン混合量 (wt%) | ホールサイズ (μm) | | スペースサイズ (μm) | スペースサイズ (μm) |
|------------------|-----------------------------|-------|------------------------------|------------------------------|
| | 1回処理後 | 2回処理後 | 2回処理後 | 2回処理後 |
| | 比較例1 | 実施例1 | 実施例1 | 実施例1 |
| 初期値(処理前) | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| 0 | 0.34 | 0.32 | 0.31 | 0.31 |
| 10 | 0.29 | 0.27 | 0.26 | 0.26 |
| 20 | 0.27 | 0.23 | 0.22 | 0.22 |
| 30 | 0.24 | 0.20 | 0.19 | 0.19 |

【0154】

* * 【表2】
表 2

| | 処理条件 | 寸法精度(μm) |
|------|------------|-----------------------|
| 製造例1 | 初期レジストパターン | ± 0.035 |
| 比較例1 | 1回処理 | ± 0.032 |
| 実施例1 | 2回処理 | ± 0.025 |

【0155】比較例2

製造例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハ上に、製造例5で得たKW3と(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素(20wt%)の水溶液を第2のレジスト材料として滴下、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0156】つぎに、KrFエキシマレーザ露光装置を用いて、照射量 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ で選択的にウェハに露光を行った。さらに、120℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。非架橋膜をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥、続く110℃/90秒でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストホールパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0157】実施例2

比較例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハ上に、製造例5で得たKW3と(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素(20wt%)の水溶液を第2のレジスト材料として滴下、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0158】つぎに、KrFエキシマレーザ露光装置を用いて、照射量 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ で選択的にウェハに露光を行った。さらに、120℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。非架橋膜をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥し、続く110℃/90秒でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレ

ジストホールパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0159】得られたパターン上に、第2のレジスト材料の混合水溶液を滴下、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。120℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図10に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0160】この場合、架橋剤の混合量を変えることにより、第1のレジスト上に形成される架橋膜の厚みを制御することが可能である(表3)。また、比較例2に比べて架橋膜の厚みは、2回処理することによりさらに厚く形成することが可能である。

【0161】これにより、架橋膜を形成する前の第1の0.24 μm のレジストホールパターンサイズは、架橋剤濃度30%の場合には、露光を行った部分では0.10 μm 、露光を行わない部分では0.13 μm となり、選択的に異なるサイズのホール形成が実現できた(表4)。また、MBベーク前に全面露光を行うことにより、行わない場合に較べて、架橋反応がより進行し、第1のレジスト表面に架橋膜が厚く形成された。

【0162】

【表3】

27
表 3

| メラミン混合量 (wt%) | ホールサイズ (μm) | |
|------------------|-----------------------------|-------|
| | 1回処理後 | 2回処理後 |
| | 比較例2 | 実施例2 |
| 初期値(処理前) | 0.24 | 0.24 |
| 0 | 0.22 | 0.19 |
| 10 | 0.19 | 0.15 |
| 20 | 0.15 | 0.12 |
| 30 | 0.13 | 0.09 |

* 【0163】
【表4】10
*
表 4

| サンプル | ホールサイズ(μm) | | |
|------------|-------------------------|------|------|
| 架橋剤濃度(wt%) | 10 | 20 | 30 |
| 比較例2 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| 全面露光なし | 0.18 | 0.15 | 0.13 |
| 全面露光あり | 0.16 | 0.12 | 0.10 |

【0164】比較例3

製造例3で得た第1のレジストパターンが形成されたS i ウェハ上に、製造例5で得たポリビニルアセタール樹脂KW3とエチレン尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。

【0165】第2のレジスト材料を滴下、スピコートした後、105℃/90秒、115℃/90秒、125℃/90秒の三種類の条件でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0166】つぎに、非架橋膜をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピンド乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図10に示すように第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0167】さらに、0.14 μm サイズのホールが得られる125℃で加熱処理したパターンについて、8インチウェハ面内15点でホールサイズを測長した結果、その寸法精度は、 $\pm 0.022\mu\text{m}$ であった(表6)。

【0168】実施例3

比較例3で得られたパターン上に、第2のレジスト材料の混合水溶液を滴下、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。115℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行

い、架橋反応を進行させた。非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピンド乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図10に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0169】その結果、製造例2で形成した0.24 μm サイズのホールパターンの内径およびラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズが、架橋膜形成後のレジストパターンでは、表5に示すように縮小されており、水溶性架橋剤量、反応温度により差が認められる。このことから、本発明は、光照射により酸を発生する化学増幅型レジストを用いて複数回処理を実施した場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることがわかる。

【0170】さらに、比較例3で加熱処理温度が125℃で得られた0.14 μm と同等のホールサイズにおいて、8インチウェハ面内15点でホールサイズを測長した結果、その寸法精度は $\pm 0.018\mu\text{m}$ であり(表6)、複数回処理した場合には得られるパターンの寸法精度の向上が実現できる。

【0171】

【表5】

表 5

| 加熱温度 (℃) | ホールサイズ (μm) | | ラインスペース (μm) | | スペース (μm) | |
|-------------|-----------------------------|------|------------------------------|------|---------------------------|------|
| | 比較例3 | 実施例3 | 比較例3 | 実施例3 | 比較例3 | 実施例3 |
| 製造例2 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| 105 | 0.20 | 0.18 | 0.19 | 0.16 | 0.19 | 0.16 |
| 115 | 0.17 | 0.14 | 0.16 | 0.12 | 0.16 | 0.12 |
| 125 | 0.14 | 0.11 | 0.12 | 0.09 | 0.12 | 0.09 |

【0172】

10【表6】

表 6

| | 処理条件 | 寸法精度(μm) |
|------|------------|-----------------------|
| 製造例2 | 初期レジストパターン | ± 0.025 |
| 比較例4 | 1回処理 | ± 0.022 |
| 実施例3 | 2回処理 | ± 0.018 |

【0173】比較例4

製造例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハ上に、製造例5で得たポリビニルアセタール/KW3水溶液およびKW3と水溶性架橋剤である(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素混合水溶液、(N-メトキシメチル)ヒドロキシメトキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿素をKW3、およびポリビニルアルコールに(N-メトキシメチル)ヒドロキシメトキシエチレン尿素を樹脂に対して20wt%混合したそれぞれの混合水溶液を第2のレジストとして用いた。

【0174】第2のレジスト材料を滴下、スピコートした後、115℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。非架橋膜をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋※

※膜を形成した。

【0175】実施例4

比較例4で得られたパターン上に、第2のレジスト材料の混合水溶液を滴下、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。120℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0176】その結果、製造例2で形成した約0.24 μm サイズのホールパターンの内径およびスペースサイズは、表7に示すように縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤違いにより差が認められる。

【0177】

【表7】

表 7

| 第2のレジスト材料 | ホールサイズ(μm) | | |
|--|-------------------------|------|------|
| | 比較例4 | 実施例4 | 実施例5 |
| 製造例2(初期サイズ) | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| ポリビニルアセタール/KW3樹脂のみ | 0.23 | 0.21 | — |
| KW3+(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素(20wt%) | 0.15 | 0.11 | — |
| KW3+(N-メトキシメチル)ヒドロキシメトキシエチレン尿素(20wt%) | 0.13 | 0.08 | — |
| ポリビニルアルコール+(N-メトキシメチル)ヒドロキシメトキシエチレン尿素(20wt%) | 0.20 | 0.16 | — |
| KW3+N-メトキシメチル尿素(20wt%) | 0.18 | 0.15 | — |
| 1回目の処理:KW3+(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素(20wt%) | — | — | 0.11 |
| 2回目の処理:KW3+(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素(20wt%) | — | — | — |

【0178】実施例5

比較例4において、KW3+(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素(20wt%)で処理して得られたパターン上に、第2のレジスト材料として、比較例4

とは異なるKW3+(N-メトキシメチル)ヒドロキシメトキシエチレン尿素(20wt%)の混合水溶液を滴下、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。120℃/60

秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0179】その結果、1回目の処理と2回目の処理に用いる第2レジストの材料を変更することによっても架橋反応の制御が可能であることがわかる。

【0180】比較例5

製造例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハ上に、製造例5で得たポリビニルアセタール樹脂KW3とエチレン尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。

【0181】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、105℃/90秒、115℃/90秒、125℃/90秒の三種類の条件でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。

【0182】非架橋膜をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図11に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト*

表 8

| 加熱温度 (℃) | ホールサイズ (μm) | | ラインスペースサイズ (μm) | | スペースサイズ (μm) | |
|-------------|----------------|------|--------------------|------|-----------------|------|
| | 比較例5 | 実施例6 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例5 | 実施例6 |
| 製造例3 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 105 | 0.17 | 0.15 | 0.15 | 0.12 | 0.16 | 0.12 |
| 115 | 0.14 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.12 | 0.08 |
| 125 | 0.11 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.09 | 0.05 |

【0186】

【発明の効果】本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化において、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料とそれを用いた微細パターン形成方法が得られる。

【0187】これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。

【0188】また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基材上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。

【0189】また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

*ト架橋膜を形成した。得られたパターンサイズを測長した結果を表8に示す。

【0183】実施例6

製造例3で得られたパターン上に、第2のレジスト材料の混合水溶液を滴下、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。120℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。非架橋膜を10wt%イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去した。さらにスピン乾燥し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図10に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋膜を形成した。

【0184】その結果、製造例2で形成した0.20μmサイズのホールパターンの内径およびラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズが、架橋膜形成後のレジストパターンでは、表8に示すように縮小されており、水溶性架橋剤量、反応温度により差が認められる。このことから、本発明は、電子線レジストを用いて複数回処理を実施した場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることが分かる（表8）。

【0185】

【表8】

【図面の簡単な説明】

【図1】 発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図である。

【図2】 発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図3】 発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図4】 発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図5】 発明の実施の形態2のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図6】 発明の実施の形態3のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図7】 製造例1における第1のレジストパターンである。

【図8】 製造例2における第1のレジストパターンである。

33

34

【図9】 製造例3における第1のレジストパターンである。

【図10】 実施例1、3および6における第2のレジストパターンである。

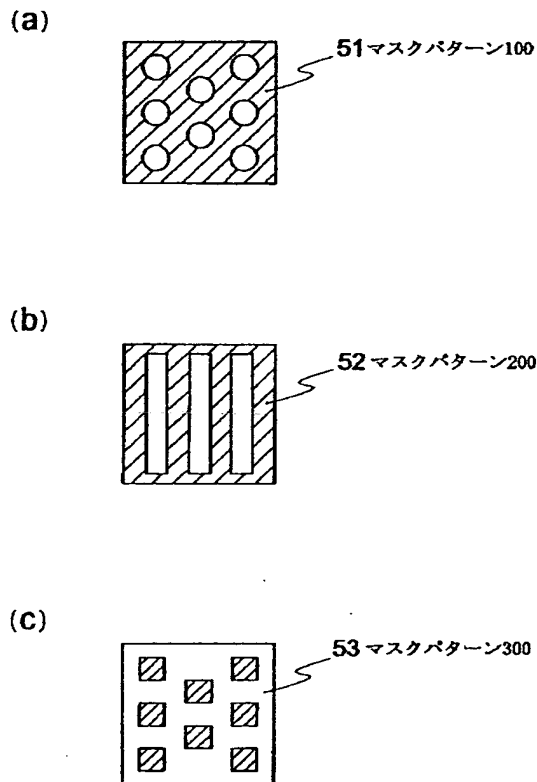
【図11】 実施例2、4および5における第2のレジストパターンである。

【符号の説明】

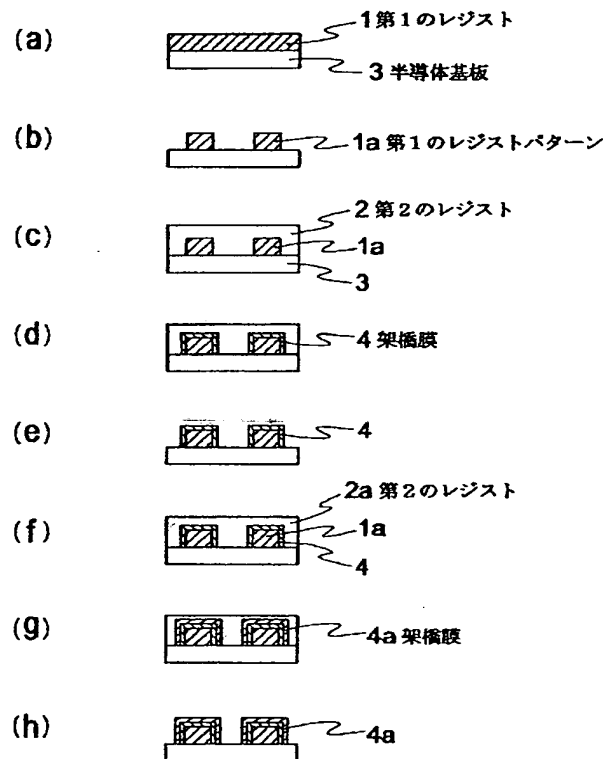
1 第1のレジスト、1a 第1のレジストパターン、
2 第2のレジスト、2a 第2のレジスト、3 半導*

* 体基板、4 架橋膜、4a 架橋膜、5 マスク、6 露光、11 第1のレジスト、11a 第1のレジストパターン、12 第2のレジスト、12a 第2のレジスト、14 架橋膜、21 第1のレジスト、21a 第1のレジストパターン、22 第2のレジスト、22a 第2のレジスト、24 架橋膜、24a 架橋膜、25 被膜、45 レジストパターン、46 測長場所、51 マスクパターン100、52 マスクパターン200、53 マスクパターン300。

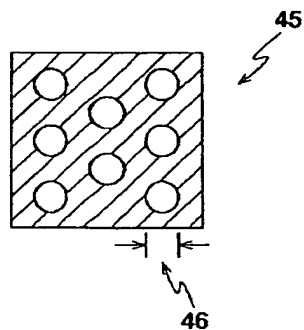
【図1】



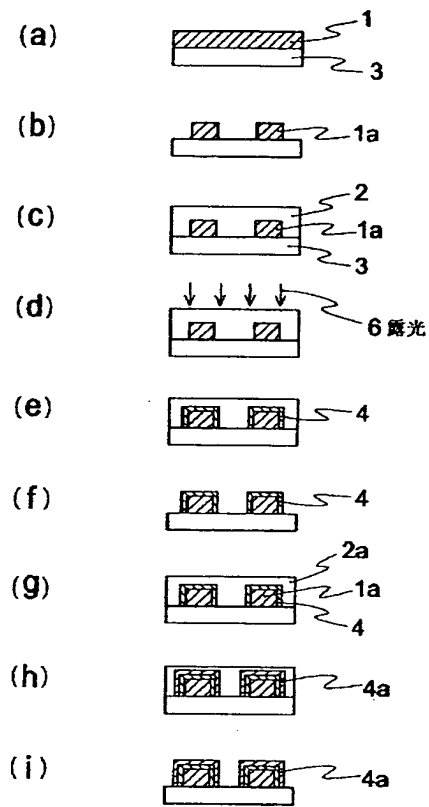
【図2】



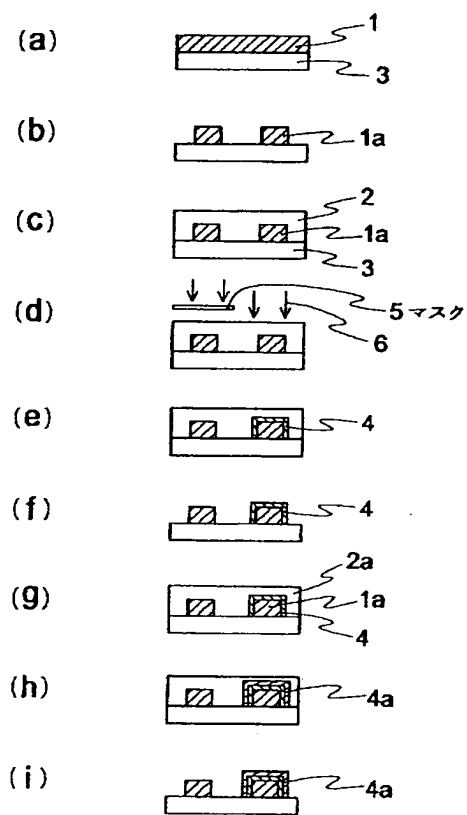
【図11】



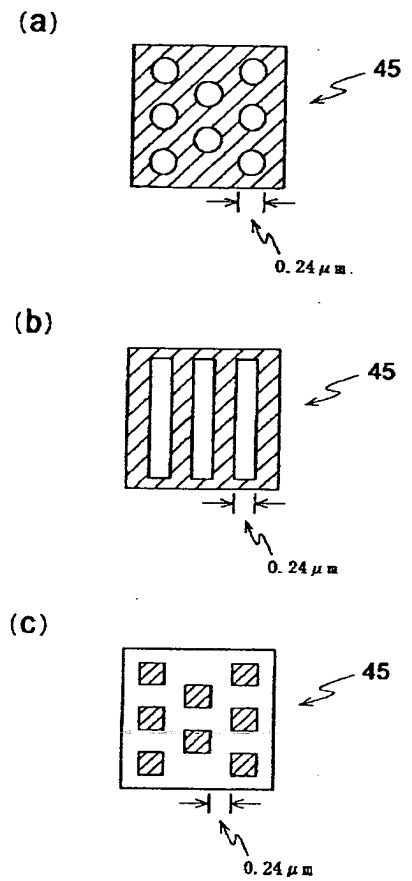
【図3】



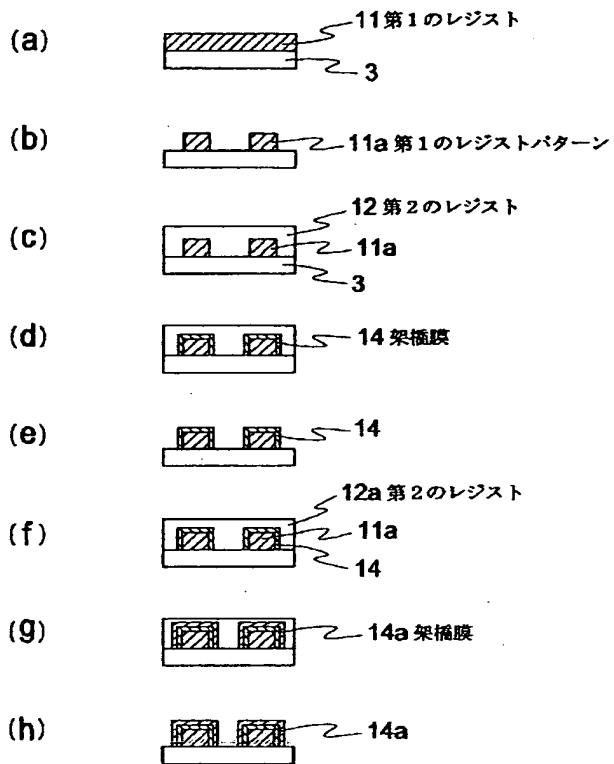
【図4】



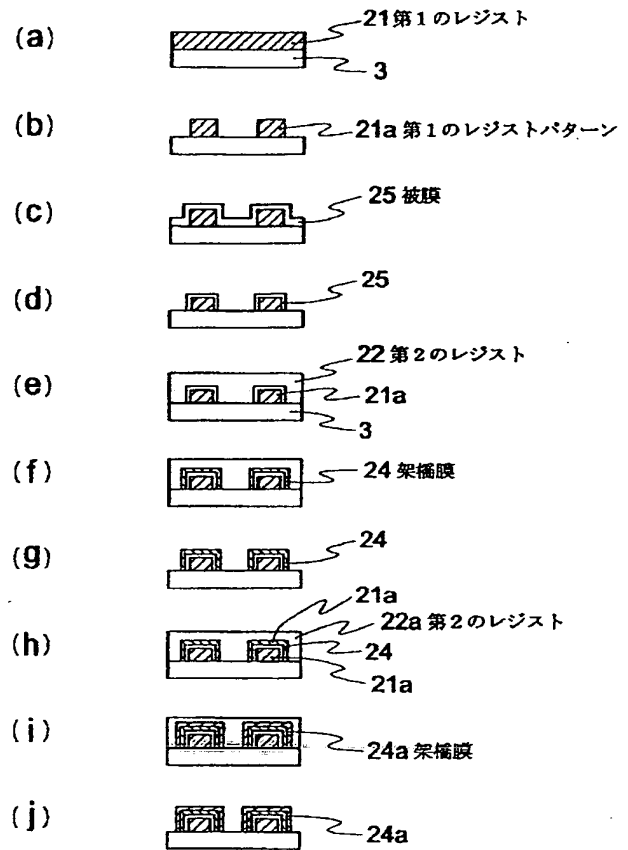
【図8】



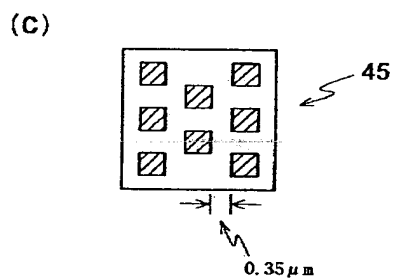
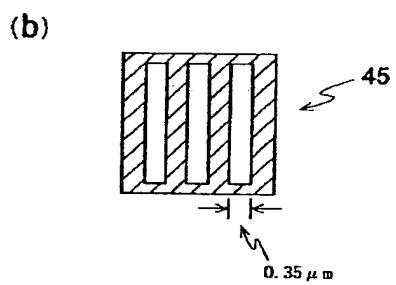
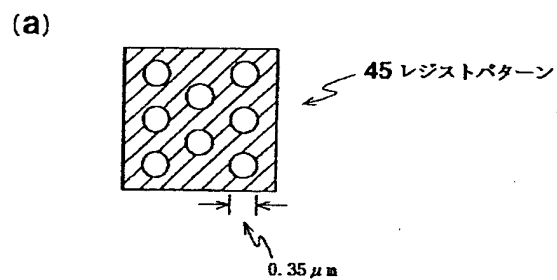
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 9】

